

Jahn–Teller–Effekt im erweiterten Hubbard–Modell

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg vorgelegte

Dissertation

von

Daniela Schneider

Augsburg, im Januar 2007

Erster Gutachter:	Priv.-Doz. Dr. Karl-Heinz Höck
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Gert-Ludwig Ingold
Tag der mündlichen Prüfung:	12. Februar 2007

Inhaltsverzeichnis

Wichtige Abkürzungen	iv
1. Einleitung	1
1.1. Motivation	1
1.2. Elektronische Konfiguration und Kristallfeldaufspaltung	2
1.3. Elektron–Phonon–Wechselwirkung	3
1.4. Materialien und experimentelle Relevanz	5
2. Das Modell	11
2.1. Symmetriebetrachtungen	14
2.2. Die Lang–Firsov–Transformation	20
2.3. Zusammenfassung	21
3. Bildung von Bipolaronen	23
3.1. Das Holstein–Hubbard–Modell	23
3.2. Das Jahn–Teller–Hubbard–Modell	28
3.2.1. Resultate für Hundsche Kopplung $J = 0$	29
3.2.2. Resultate für Hundsche Kopplung $J \neq 0$	31
3.3. Zusammenfassung	33
4. Effektiver Hamiltonoperator für viertel Füllung und $E \otimes \beta$-Kopplung	35
4.1. Herleitung von H_{eff}	35
4.2. Symmetriebetrachtungen für H_{eff}	37
4.3. Grenzfälle für H_{eff}	41
4.3.1. Ferroorbitaler (FO) Fall	41
4.3.2. Spinlose Fermionen (Ferromagnetischer (FM) Fall)	41
4.3.3. Hundsche Kopplung $J = 0$	42
4.3.4. Elektron-Phonon-Kopplung $g = 0$	43
4.3.5. Adiabatischer Limes	44
4.4. Zusammenfassung	45
5. Molekulare Systeme	47
5.1. Dimer	48
5.2. Trimolekularer Komplex \triangle	58
5.3. Tetraeder \boxtimes	66

5.4. Phasendiagramm	74
5.5. Zusammenfassung	77
6. Zusammenfassung und Ausblick	83
A. Transformation des $T \otimes e$-Jahn-Teller-Effekts und Generatoren der $SU(3)$	87
B. Erläuterungen zur $SU(4)$-Symmetrie	89
C. Hüpfmatrixelemente	91
D. Umformung und Approximation der auftretenden Summen	95
E. Herleitung des effektiven Modells	99
F. Grundzustand für \triangle und \boxtimes	101
G. Molekularfeld-Ansatz	105
Abbildungsverzeichnis	107
Tabellenverzeichnis	109
Literaturverzeichnis	111
Danksagung	117
Lebenslauf	119

Wichtige Abkürzungen

g	Elektron–Phonon–Kopplungskonstante
ω_0	Phononenfrequenz
E_p	Stabilisierungsenergie, $E_p = g^2 \omega_0$
t	Hüpftrate
γ	orbitaler Index (θ, ϵ)
σ	Spin–Index (\uparrow, \downarrow)
I	Energie des Doppelhoppings
J	Energie der Hundschen Kopplung
$U_{(o)}$	Coulomb–Energie in gleichen (verschiedenen) Orbitalen
\mathbf{i}, \mathbf{j}	Gitterplatzindizes
σ^λ	Pauli–Spinmatrizen mit $\lambda = x, y, z$
$S_{\mathbf{i}\gamma}^\lambda, S_{\mathbf{i}}^\lambda, S^\lambda$	lokale (mit und ohne orbitalen Index) und globale Spin–Operatoren
$T_{\mathbf{i}\sigma}^\lambda, T_{\mathbf{i}}^\lambda, T^\lambda$	lokale (mit und ohne Spin–Index) und globale Pseudospin–Operatoren
$c_{\mathbf{i}\gamma\uparrow}^{(+)}$	elektronische Vernichtungs– (Erzeugung–)Operatoren am Gitterplatz \mathbf{i} im Orbital γ mit Spin σ
$b_{\mathbf{i}}^{(+)}$	phononische Vernichtungs– (Erzeugung–)Operatoren am Gitterplatz \mathbf{i}
epW	Elektron–Phonon–Wechselwirkung
eeW	Elektron–Elektron–Wechselwirkung
JT	Jahn–Teller
HH	Holstein–Hubbard
\triangle	trimolekularer Komplex in der Dreiecksconfiguration
\boxtimes	Tetraeder, dargestellt als Plaquette
$ a + b\rangle$	$ a\rangle + b\rangle$

1. Einleitung

1.1. Motivation

In den letzten Jahren ist in der Festkörperphysik das Wechselspiel unterschiedlicher Freiheitsgrade wie Spin, Orbitale und Ladung in den Fokus des Interesses gerückt. Grund hierfür ist die Erkenntnis, dass diese Freiheitsgrade reichhaltige und verschiedenartige physikalische Phänomene zur Folge haben, die zur Beschreibung neuer oder wiederentdeckter Materialien unerlässlich sind. In dieser Arbeit wollen wir uns auf die magnetischen und orbitalen Strukturen konzentrieren. Häufig wird die orbitale Konfiguration durch Berücksichtigung des Jahn–Teller–(JT–)Effekts und der daraus resultierenden Aufhebung der Entartung auf klassischem Niveau ausgewertet. Wir werden das Augenmerk in dieser Arbeit auf die Quantennatur der Gitterschwingungen (Phononen) lenken und uns mit der Frage beschäftigen, wie sich diese auf die Spin– und orbitale Konfiguration auswirken.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut. Die weiteren Abschnitte dieses einleitenden Kapitels geben einen Überblick über die zugrunde liegenden elektronischen und phononischen Gegebenheiten. Die Relevanz für Materialien ist im letzten Abschnitt an einigen Beispielen verdeutlicht. Das für unsere Untersuchungen betrachtete Modell wird in Kapitel 2 eingeführt und hinsichtlich seiner Symmetrieeigenschaften analysiert. Zur weiteren Auswertung wird die Lang–Firsov–Transformation durchgeführt. Die Bindungsverhältnisse zweier Elektronen auf einem Gitter (Bipolaron–Problem) werden in Kapitel 3 untersucht. Unser besonderes Interesse gilt dabei dem unterschiedlichen Verhalten des Ein–Orbital– und Zwei–Orbital–Modells. Um die Physik des Grundzustands und der niedrig liegenden Anregungen zu diskutieren, leiten wir in Kapitel 4 ein effektives Spin–Orbital–Modell her. Der phononische Quantencharakter geht über die Kopplungskonstanten in dieses Modell ein. Eine Symmetrieanalyse und die Diskussion der durch die Parameter gegebenen Grenzfälle runden die Analyse des effektiven Hamiltonoperators ab. Abschließend werten wir das effektive Modell für kleine Cluster aus und vergleichen die Ergebnisse für den dimolekularen Komplex (Dimer) mit Resultaten aus der exakten Diagonalisierung. Die Dreiecks– und Tetraeder–Konfigurationen werden analytisch behandelt. Diese Anordnungen bilden die Grundeinheit für reale Strukturen in viel diskutierten Materialien. Das Dreiecksgitter spielt z. B. die zentrale Rolle in Li/NaNiO_2 . Spinellen liegt das Pyrochlorgitter zugrunde mit dem Tetraeder als Basiseinheit.

1.2. Elektronische Konfiguration und Kristallfeldaufspaltung

Betrachtet werden Elemente mit elektronischer 3d-Konfiguration. Bringt man diese Ionen in eine Ligandenumgebung mit definierten Symmetrieeigenschaften, spalten die fünf- (orbital-)entarteten Niveaus auf. Abbildung 1.1 zeigt diese Kristallfeldaufspaltung. Um das Transformationsverhalten nachzuvollziehen, muss zunächst die Wellenfunktion in der Form

$$\varphi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \phi) \quad (1.1)$$

dargestellt werden, wobei $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ die Kugelflächenfunktionen sind. n bezeichnet die Hauptquantenzahl, in unserem Fall also $n = 3$. Die Bahn-Quantenzahl l ist 2 für die d -Orbitale und die magnetische Quantenzahl m läuft von $-l, \dots, l$. Für die Indizes nl verwenden wir die Notation $3d$. Man findet

$$\begin{aligned} e_g \left\{ \begin{array}{lll} \varphi_u(\vec{r}) & = & \varphi_{3d0}(\vec{r}) & = & C(r) \frac{1}{2\sqrt{3}}(2z^2 - x^2 - y^2) , \\ \varphi_v(\vec{r}) & = & \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{3d2}(\vec{r}) + \varphi_{3d-2}(\vec{r})) & = & C(r) \frac{1}{2}(x^2 - y^2) , \end{array} \right. \\ t_{2g} \left\{ \begin{array}{lll} \varphi_\xi(\vec{r}) & = & \frac{i}{\sqrt{2}}(\varphi_{3d1}(\vec{r}) + \varphi_{3d-1}(\vec{r})) & = & C(r)yz , \\ \varphi_\eta(\vec{r}) & = & \frac{-i}{\sqrt{2}}(\varphi_{3d1}(\vec{r}) - \varphi_{3d-1}(\vec{r})) & = & C(r)zx , \\ \varphi_\zeta(\vec{r}) & = & \frac{-i}{\sqrt{2}}(\varphi_{3d2}(\vec{r}) - \varphi_{3d-2}(\vec{r})) & = & C(r)xy , \end{array} \right. \end{aligned}$$

mit $C(r) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R_{3d}(r) \frac{1}{r^2}$ und der imaginären Einheit i ($i^2 = -1$). Die kubische Gruppe O_h liefert das Transformationsverhalten gemäß ihren irreduziblen Darstellungen e_g und t_{2g} . Die energetisch günstigere Konfiguration ergibt sich durch die Anordnung der Liganden. Für Tetraeder- oder Oktaeder-Anordnungen ist die Besetzung der t_{2g} -Orbitale energetisch günstiger, während bei Würfel-Anordnungen e_g -Orbitale bevorzugt sind. Eine tetragonale oder orthorhombische Verzerrung spaltet sowohl die e_g - als auch die t_{2g} -Niveaus auf. Eine trigonale (rhomboedrische) Verzerrung generiert eine Aufspaltung der t_{2g} -Niveaus [1–3]. Wird die Symmetrie weiter reduziert ($O_h \searrow D_{4h}$), zerfällt die E -Darstellung in zwei eindimensionale Darstellungen ($\varphi_u(r) \rightarrow a_{1g}$ und $\varphi_v(r) \rightarrow b_{1g}$). Die dreidimensionale T -Darstellung zerfällt in eine eindimensionale ($\varphi_\zeta(r) \rightarrow b_{2g}$) und eine zweidimensionale ($\varphi_{\xi,\eta}(r) \rightarrow e_g$) irreduzible Darstellung der D_{4h} [4]. Wie werden uns vorwiegend der Betrachtung von Elektronen in zweifach entarteten orbitalen Niveaus widmen. Elektronische Korrelationen werden durch lokale Coulomb-Wechselwirkungen innerhalb eines Orbitals und zwischen den Orbitalen an einem Gitterplatz berücksichtigt. Zusätzlich werden wir den Einfluss der Hundschen Kopplung untersuchen. Zur Beschreibung wird das Zwei-Band-Hubbard-Modell verwendet, welches wir in Kapitel 2 einführen und diskutieren werden.

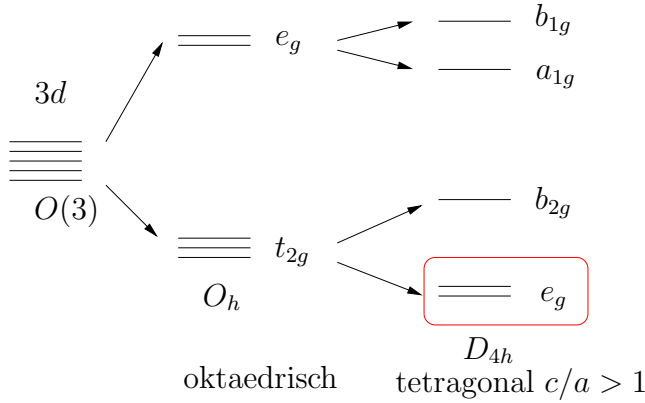


Abbildung 1.1.: Gezeigt ist die Kristallfeldaufspaltung der fünffach entarteten 3d-Niveaus ausgehend von oktaedrischer Ligandenumgebung [1–3]. $c/a > 1$ bedeutet die Elongation der Oktaeder.

1.3. Elektron–Phonon–Wechselwirkung

Neben den elektronischen Freiheitsgraden spielt das Gitter, dessen Verzerrungen und die Wechselwirkung des Gitters mit den Elektronen eine zentrale Rolle. Widmen wir uns zunächst dem Einfluss der Gitterverzerrungen. Dieser Betrachtungsweise liegt die Arbeit von H. A. Jahn und E. Teller [5] zugrunde. Das mit gruppentheoretischen Überlegungen abgeleitete Theorem besagt Folgendes: Betrachtet man ein polyatomares, nicht linear angeordnetes Molekül mit vorgegebener Symmetrie und orbitaler Entartung der elektronischen Zustände, dann ist diese Konfiguration nicht stabil. Um den Grundzustand einzunehmen, wird eine Konfiguration niedrigerer Symmetrie herbeigeführt. Dabei wird die elektronische Entartung zugunsten einer vibronischen Entartung aufgehoben. Ein weiterer Beweis dieses Theorems ohne Diskussion einzelner Symmetrien und unter Zulassung von Spin–Bahn– und Spin–Spin–Wechselwirkung wurde von Ruch und Schönhofer [6] abgeleitet. Clinton und Rice [7] zeigten das Jahn–Teller–Theorem unter Verwendung des Hellmann–Feynman–Theorems.

Nun wollen wir uns der theoretischen Modellierung des Problems zuwenden. Anharmonische Effekte wollen wir außer acht lassen und das Phononensystem in harmonischer Näherung betrachten. Es stellt sich nun die Frage, welcher Typ von Elektron–Phonon–Kopplung für die 3d–Elektronen in Betracht kommt. Hierfür muss die Ausreduzierung der irreduziblen Darstellung unter Berücksichtigung der Symmetriegruppe untersucht werden. In den jeweiligen Ligandenumgebungen findet man [4, 8]

$$\begin{aligned} (E \otimes E)_{O_h} &= A_1 + A_2 + E, \\ (T_2 \otimes T_2)_{O_h} &= A_1 + E + T_1 + T_2, \\ (E \otimes E)_{D_{4h}} &= A_1 + A_2 + B_1 + B_2. \end{aligned} \tag{1.2}$$

Diese Ausreduzierung gibt die Symmetrie der für die Kopplung möglichen Moden an. Der $\Gamma \otimes \gamma$ –Jahn–Teller–Effekt beschreibt also die Wechselwirkung von Elektronen in Orbitalen, die nach Γ transformieren, mit γ –Moden. Wir wollen uns in dieser Arbeit

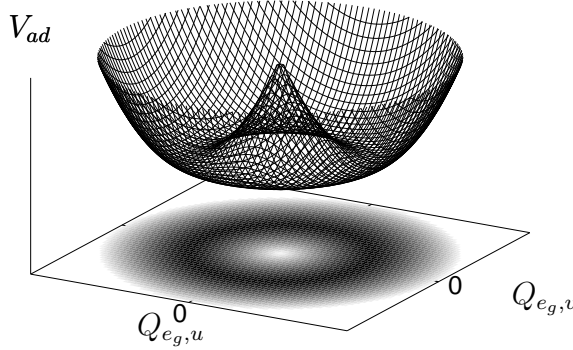


Abbildung 1.2.: Adiabatisches Potential des $E \otimes e$ -Jahn-Teller-Effekts (*Mexican hat*).

auf Aspekte beschränken, die durch Kopplung an symmetriebrechende Moden hervorgerufen werden. Kopplungen an die symmetrieerhaltende *breathing*-Mode (A_1) sollen also nicht betrachtet werden. In vielen Manganaten findet man kubische Konfiguration der Mangan-Ionen und der $E \otimes e$ -Jahn-Teller-Effekt ist von entscheidender Bedeutung. Allerdings ist dieser Fall bereits an einem Gitterplatz nicht vollständig quantenmechanisch lösbar. Wir werden diesen Aspekt verdeutlichen. Der Kopplungsterm lässt sich, bezogen auf die beiden e_g -Zustände, elektronisch in Pseudospin-Notation ausdrücken. Der Pseudospin-Operator koppelt an die Schwingungsmoden $Q_{eg,u/v}$ (Abb. 1.2) gemäß [9]

$$K(Q_{eg,v}T^x - Q_{eg,u}T^z) . \quad (1.3)$$

$T^{x/z}$ bezeichnet Pseudospin-Operatoren und charakterisiert die für die Kopplung geeignete elektronische Dichtekonfiguration. $T^{x/z}$ entspricht den zugehörigen Pauli-Matrizen, wobei die Zwei-Niveau-Basis von den Orbitalen und nicht vom Spin gebildet wird. Die Definition dieser Operatoren ist in Gl. (2.7) angegeben. Das adiabatische Potential für den $E \otimes e$ -Jahn-Teller-Effekt ist in Abb. 1.2 gezeigt und ergibt sich durch diagonalisieren der Matrix in Gl. (1.3) zu

$$V_{ad}^{E \otimes e} = Q_{eg,u}^2 + Q_{eg,v}^2 \pm K \sqrt{Q_{eg,u}^2 + Q_{eg,v}^2} . \quad (1.4)$$

K bezeichnet hier die Kopplungskonstante. Bezieht man nun den Impuls mit ein, ist das Problem nicht durch eine Lang-Firsov-Transformation [10] (Abschnitt 2.2) lösbar, da nicht beide Kopplungsterme in Gl. (1.3) gleichzeitig eliminiert werden können.

Noch komplexer wird die Kopplung bei den t_{2g} -Niveaus in kubischer Symmetrie. Beim $T \otimes t$ -Jahn-Teller-Effekt koppeln drei Schwingungsmoden an die zugehörigen Matrizen der T_{2g} -Darstellung. Diese Matrizen sind Generatoren der $SU(3)$ und unter der Klassifizierung T_{2g} in Anhang A angegeben. Anders verhält es sich allerdings bei der Betrachtung der Wechselwirkung der t_{2g} -Elektronen mit den Moden der E -Darstellung, dem

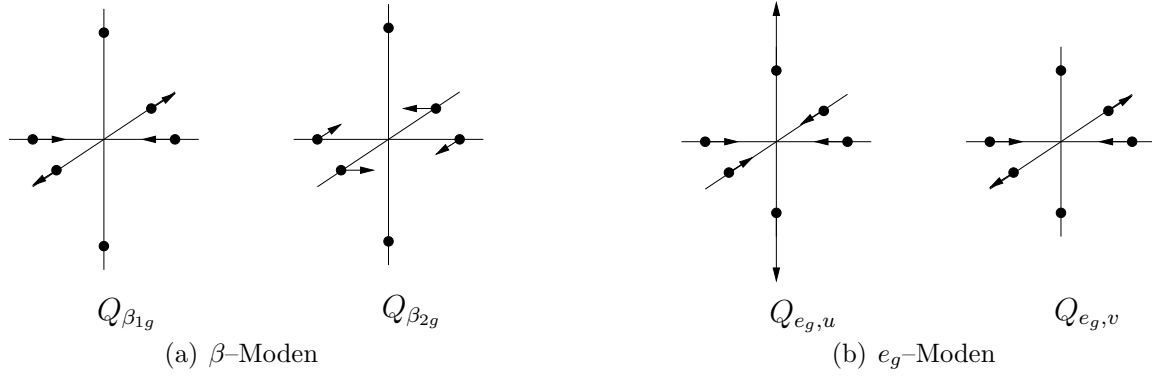


Abbildung 1.3.: Schwingungsmoden des $E \otimes \beta$ und $E \otimes e$ -Jahn-Teller-Effekts.

$T \otimes e$ -Jahn-Teller-Effekt. Die Matrizen $\mathcal{E}_{\theta,\epsilon}$ sind diagonal, daher handelt es sich um das Problem des verschobenen harmonischen Oszillators, welches mittels einer Lang-Firsov-Transformation gelöst werden kann (Appendix A).

In dieser Arbeit wollen wir uns auf einen ganz ähnlichen Fall beschränken — den $E \otimes \beta$ -Jahn-Teller-Effekt. In tetragonaler Symmetrie kann bezüglich der ($t_{2g} \searrow$) e_g -Niveaus an zwei B -Moden gekoppelt werden. Die Kopplungsparameter sind im allgemeinen verschieden und daher ist die Annahme einer dominanten Mode naheliegend. Identische Kopplungen $K_{\beta_{1g}}$ und $K_{\beta_{2g}}$ führen formal auf die $E \otimes e$ -Kopplung (Gl. (1.3)). Die einfachste Möglichkeit der Ankopplung an eine symmetriebrechende Mode liefert die Beschränkung auf eine Mode im $E \otimes (\beta_{1g} \oplus \beta_{2g})$ -Effekt und der Beitrag lautet [11]

$$K_{\beta_{1g}} Q_{\beta_{1g}} T^z. \quad (1.5)$$

Im Gegensatz zum $T \otimes e$ -Fall wird hier in tetragonaler Symmetrie an eine Mode gekoppelt.

1.4. Materialien und experimentelle Relevanz

Zur Erläuterung der experimentellen Relevanz sind in diesem Abschnitt exemplarisch einige Materialien aufgelistet und ein Überblick über theoretische und experimentelle Arbeiten gegeben. Ihre Gemeinsamkeit liegt zum einen in der Bedeutung der Spin- und orbitalen Freiheitsgrade zur Beschreibung der auftretenden Phänomene und zum anderen in noch offenen Fragestellungen, die Gegenstand aktueller Forschung sind. Dazu zählt auch der Einfluss der Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

- Manganate [12–16]

Manganate mit Perovskit-Struktur bieten ein reichhaltiges Phasendiagramm und sind aufgrund der Entdeckung des kolossalen Magnetwiderstandes (CMR) und den daraus resultierenden möglichen technischen Anwendungen in den Blickpunkt

des Interesses gerückt. Diese Verbindungen haben die Struktur $T_{1-x}D_x\text{MnO}_3$ mit dreiwertigem T-Lanthanid-Ion (z. B. La) und zweiwertigem D, z. B. Erdalkali-Metalle wie Ca, Sr und Ba. In der reinen Substanz ($x = 0$) liegt also dreiwertiges Mn in der d^4 -Konfiguration $t_{2g}^3e_g^1$ aufgrund der starken Hundschen Kopplung vor. Dotierung erzeugt zufällig verteiltes vierwertiges Mn (d^3 -Konfiguration t_{2g}^3). Das Phasendiagramm zeigt magnetische und Metall-Isolator-Übergänge, teilweise einhergehend mit strukturellen Übergängen. Außerdem wurde schachbrettartige Ladungsordnung bei $x = 0.5$ und Streifen für Ladungs- und orbitale Freiheitsgrade im überdotierten Regime gefunden. Der Effekt des kolossalen Magnetwiderstands kann nicht allein mit dem Modell des Doppelaustauschs zwischen drei- und vierwertigen Mn-Ionen erklärt werden. Daher wurde in diesen Systemen die starke Elektron-Phonon-Kopplung, hervorgerufen durch den Jahn-Teller-Effekt der d^4 -Ionen, zur Erklärung vorgeschlagen.

- V_2O_3 [2, 17–23]

V_2O_3 ist das Musterbeispiel eines Mott-Hubbard-Systems mit einem Metall-Isolator-Übergang von einer paramagnetisch-metallischen zu einer antiferromagnetisch-isolierenden Phase bei etwa 150 K. In der antiferromagnetischen Phase besitzt das Gitter monokline Symmetrie. Bei höheren Temperaturen (etwa 500 K) existiert ein weiterer Metall-Isolator-Übergang zwischen zwei paramagnetischen Phasen. In diesen Phasen liegt V_2O_3 in der Korund-Struktur vor. Die Vanadium-Ionen bilden Paare entlang der hexagonalen c -Achse und ein Honigwabengitter in der ab -Ebene. Die Sauerstoff-Oktaeder, welche die V^{3+} -Ionen umgeben, sind trigonal verzerrt. Dies generiert eine Reduzierung der Symmetrie von kubisch nach trigonal ($O_h \searrow D_{3d}$). Die Entartung der t_{2g} -Niveaus wird aufgehoben. Das führt zu zwei niedriger liegenden e_g - und einem a_{1g} -Niveau.

Das V-Atom hat $3d^5$ -Konfiguration, daher bleiben für die V^{3+} -Ionen je zwei Elektronen. Zunächst würde man somit von einer zweifachen Besetzung der e_g -Niveaus mit parallelen Spins aufgrund der Hundschen Kopplung ausgehen. Castellani et al. [2, 20, 21] erkannten, dass die auftretenden Phänomene mit einem Ein-Band-Hubbard-Modell nicht zu erklären sind und nahmen in ersten theoretischen Überlegungen an, dass pro Kation ein a_{1g} -Elektron für eine diamagnetische kovalente Bindung der V-Ionen in der c -Richtung belegt ist. Somit ergibt die Betrachtung der zweifach entarteten e_g -Niveaus bei viertel Füllung ein Spin- $\frac{1}{2}$ -System. Im Rahmen dieses Modells konnte bei gegebener orbitaler Ordnung die Struktur der Spinordnung in der antiferromagnetischen Phase erklärt werden. Zwischen den Ebenen sind die Spins ferromagnetisch gekoppelt. In der Ebene sind zwei nächste Nachbarn eines V-Ions antiferro-, der dritte ferromagnetisch gekoppelt.

Neuere Experimente zeigen jedoch, dass sich das Vanadium-Ion in einem $S = 1$ (*high-spin*)-Zustand befindet und damit die Beschreibung von V_2O_3 als Spin- $\frac{1}{2}$ -

System nicht gerechtfertigt ist. Park et al. [23] fanden, dass die Besetzung des a_{1g} -Orbitals abhängig von der vorliegenden Phase ist und somit die orbitalen Freiheitsgrade eine entscheidende Rolle spielen. Außerdem liegt diese Besetzung deutlich unter den von Castellani et al. angenommenen 50%. Um dem Rechnung zu tragen, führten Matteo et al. [19] ein effektives Hubbard-Modell mit zwei Elektronen ($S = 1$) in den t_{2g} -Niveaus und trigonaler Verzerrung ein.

Diese Erläuterungen sollen nur einen kurzen Abriss der experimentellen und theoretischen Bemühungen zum besseren Verständnis von V_2O_3 geben. Eine Reihe von Fragen ist noch ungeklärt. Unter anderem ist der Einfluss der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in diesem System wenig untersucht. Einen Hinweis auf die Bedeutung gibt der mit dem Metall-Isolator Übergang einhergehende strukturelle Phasenübergang.

- $LiNiO_2$ und $NaNiO_2$ [1, 24–27]

Die Mott-Isolatoren $LiNiO_2$ und $NaNiO_2$ sind Gegenstand aktueller Forschung, sowohl theoretisch als auch experimentell. Die Ni-Ionen bilden Dreiecksgitter-Ebenen aus und sind von Sauerstoff-Oktaedern umgeben. Diese teilen sich für benachbarte Ni-Ionen jeweils eine Kante. Die so entstehenden Oktaeder-Schichten werden von Li- bzw. Na-Ebenen separiert. Für die elektronischen Eigenschaften sind vorwiegend die e_g -Elektronen der Ni-Ionen (*low-spin* Zustand $t_{2g}^6 e_g^1$) verantwortlich. Tatsächlich liegt nicht exakt kubische Symmetrie vor, da die Ni- und Li/Na-Gitterplätze nicht gleichwertig sind und die Oktaeder in verzerrter Konfiguration vorliegen. Der Winkel der Ni-O-Ni-Bindung ist somit etwas größer als 90° . Für theoretische Überlegungen wird aber meist kubische Symmetrie und das daraus resultierende Kristallfeld angenommen.

Beide Materialien sind isoelektronisch und isostrukturell. Trotzdem ist ihr Verhalten vollkommen verschieden. $NaNiO_2$ zeigt einen kooperativen Jahn-Teller-Phasenübergang (trigonal \searrow monoklin) bei $T_{JT} = 480K$ und einen magnetischen Übergang zu einem Typ-A-Isolator (antiferromagnetische Ordnung ferromagnetischer Ebenen) bei $T_N = 20K$. Im Gegensatz dazu findet man bei $LiNiO_2$ weder magnetische Ordnung noch einen kooperativen Jahn-Teller-Effekt. Der Ursprung dieses unterschiedlichen Verhaltens ist noch nicht abschließend geklärt.

Reitsma et al. [24] führten ein Modell ein, welches das Dreiecksgitter der Ni-Ionen und den 90° -Superaustausch der Ni-O-Ni-Bindungen berücksichtigt. Um das unterschiedliche Verhalten zu erklären, schlagen sie zur Unterdrückung orbitaler Ordnung in $LiNiO_2$ schwächeren Superaustausch zwischen den Ni-Ebenen in $LiNiO_2$ vor. Begründet wird dies u. a. mit geringerer Hybridisierung des kleineren Li-Ions mit dem Sauerstoff. Des weiteren wird angeführt, dass $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ nicht stöchiometrisch vorkommt und ungeordnete Ni-Ionen in den Li-Ebenen auftreten [24, 25]. Diese Unordnung schwächt ebenfalls die Kopplung zwischen den Ebenen. Die Ergebnisse der Molekularfeld-Theorie zeigen, dass der Superaustausch

die $x^2 - y^2$ -Orbitale bevorzugt, während der lokale Jahn-Teller-Effekt $3z^2 - r^2$ -Orbitale favorisiert. Dieser Wettbewerb wird als Auslöser für orbitale Unordnung in LiNiO_2 vorgeschlagen und es wird angeführt, dass den Phononen bei dieser Art der Unordnung wohl eine entscheidende Rolle zufällt. Der Einfluss des Jahn-Teller-Effekts scheint also ausschlaggebend bei der Suche nach der Lösung des unterschiedlichen Verhaltens dieser so ähnlichen Materialien zu sein.

Vernay et al. [25] gehen von einem Zwei-Orbital-Modell aus. Das Hüpfen der Elektronen der Ni- e_g -Orbitale findet vorwiegend über die Sauerstoff-Ionen statt. Daher werden die Orbitale in ihrem Modell als Ni-zentrierte Wannier-Orbitale betrachtet, die alle möglichen Hüpfprozesse berücksichtigen und die gleiche Symmetrie wie die ursprünglichen e_g -Orbitale besitzen. Dies wird durch effektives Hüpfen zwischen benachbarten Ni-Ionen ausgedrückt. Da immer ein e_g -Zustand als gerade und der andere als ungerade unter einer C_2 -Rotation gewählt werden kann, existiert kein Hüpfen zwischen den beiden Orbitalen. Unter diesen Bedingungen wurde ein Spin-Orbital-Modell für das Dreiecksgitter der Ni-Ionen abgeleitet und durch exakte Diagonalisierung und Molekularfeld-Verfahren für Cluster verschiedener Größe ausgewertet. Die so erhaltenen Phasendiagramme zeigen im Bereich schwacher Hundscher Kopplung Singulett-Phasen mit verschiedenen orbitalen Strukturen. Für stärkere Hundsche Kopplung werden ferromagnetische Phasen stabil.

Die Zuordnung der Phasen unter Berücksichtigung der experimentellen Resultate wird wie folgt gegeben. Für LiNiO_2 wird eine Phase mit starker Dimer-Singulett-Bildung vorgeschlagen. Die Orbitale jedes Singuletts sind parallel und es handelt sich je nach Ausrichtung der Ni-Ni-Bindung um $3\alpha^2 - r^2$ -Orbitale. Für den antiferromagnetischen Grundzustand von NaNiO_2 wird nicht der häufig postulierte Zustand antiferromagnetisch gekoppelter ferromagnetischer Ebenen angenommen. Stattdessen wird eine Singulett-Phase mit schwach gekoppelten antiferromagnetischen Ketten vorgeschlagen. Der Zustand zeigt global ferroorbitales Verhalten bezüglich der $3\alpha^2 - r^2$ -Orbitale, wobei α von der Kettenrichtung abhängt. Um die beobachteten negativen Curie-Weiss-Konstanten zu reproduzieren, wird phänomenologisch ein ferromagnetischer Beitrag eingeführt, der keinen Einfluss auf die Stabilität der vorgeschlagenen Grundzustände hat.

Da die exakte Diagonalisierung zeigt, dass im Anregungsspektrum eine große Anzahl Singuletts in der Energielücke zwischen dem Grundzustand und dem ersten Triplet liegt, wird als Grundzustand ein *resonating valence bond* (RVB-) Zustand eingebracht. Betrachtet man Singulett-Paare auf benachbarten Gitterplätzen (*valence bond* (VB)), bricht dieser Zustand die Translationssymmetrie des Gitters. Eine Superposition solcher Zustände, die die Translationssymmetrie wieder herstellt, wird als RVB-Zustand bezeichnet. Auch Lösungen der Molekularfeld-Gleichungen mit anderen Dimer-Überdeckungen des Dreiecksgitters, aber energetisch nahe am Grundzustand, deuten auf die Beschreibung von LiNiO_2 durch ein Quanten-Dimer-Modell hin. Der resultierende RVB-Zustand würde das Fehlen

von Ordnung in LiNiO_2 erklären.

Die Umsetzung und Diskussion eines solchen Modells wurde von Mila et al. [27] durchgeführt. Es zeigt sich mit Hilfe von exakter Diagonalisierung und Quanten-Monte Carlo-Simulationen, dass die RVB-Phase als Grundzustand in einem großen Parameterbereich eines Quanten-Dimer-Modells auftritt [26, 27]. Es wird angeführt, dass es sich bei dieser Phase in der Sprache des Spin-Orbital-Modells um eine Spin-Orbital-Flüssigkeit handelt. Diese liefert keinen Phasenübergang und keine Symmetriebrechung, steht also in Einklang mit den experimentellen Befunden. Das Quanten-Dimer-Modell wird aus einem Spin-Orbital-Modell abgeleitet. Allerdings ist die Übersetzung der neuen Kopplungsparameter in die des ursprünglichen Modells nicht offensichtlich.

- Spinelle [3]

In Vanadium-Spinellen AV_2O_4 mit $\text{A}=\text{Zn}$, Mg oder Cd bilden die V-Ionen (t_{2g}^2 -Konfiguration) ein Pyrochlorgitter und sind umgeben von Sauerstoff-Oktaedern, die gemeinsame Kanten besitzen. Es handelt sich um ein Spin-1-System. Bei tetragonaler Verzerrung dieser Oktaeder liegt bei Elongation ($c/a > 1$) die Kristallfeldaufspaltung gemäß Abb. 1.1 vor, bei Kompression der Oktaeder vertauscht die Reihenfolge der e_g - und b_{2g} -Niveaus. Motome und Tsunetsugu [3] analysieren diese Situation bei Betrachtung des *high-spin* Zustands, also bei Kompression und Besetzung der e_g - und b_{2g} -Orbitale mit je einem Elektron mit identischen Spins. Die Phononen werden als klassische Objekte (adiabatische Näherung) behandelt. Unter Verwendung von Molekularfeld-Theorie und Monte Carlo-Simulationen konnte gezeigt werden, dass das Modell mit Superaustausch und Jahn-Teller-Verzerrung zwei Phasenübergänge beschreiben kann. Gefunden wurde ein struktureller Phasenübergang. Die dadurch hervorgerufene orbitale Ordnung bewirkt bei weiterer Abkühlung einen magnetischen Übergang mit komplexer antiferromagnetischer Struktur. Der letzte Phasenübergang wird durch Berücksichtigung der Kopplung zwischen übernächsten Nachbarn stabilisiert. Die Größenordnung der Übergangstemperaturen stimmt mit den experimentellen Befunden überein.

2. Das Modell

Wir untersuchen den Hamiltonoperator für Elektronen auf einem Gitter mit zwei bahnentarteten Niveaus pro Gitterplatz ($\gamma = \theta, \epsilon$) unter Einfluss der lokalen Beiträge der Elektron–Elektron– [2, 28] sowie der Elektron–Phonon–Wechselwirkung im Sinne der $E \otimes \beta$ –Jahn–Teller–Kopplung [9]. H_0 stellt den lokalen Beitrag des Hamiltonoperators dar und beinhaltet die oben angeführten Wechselwirkungsterme H_{ee} und H_{JT} sowie den Beitrag der Einstein–Oszillatoren an jedem Gitterplatz H_{ph} . H_t beschreibt die Dynamik der Elektronen auf dem Gitter. Damit setzt sich der Hamiltonoperator wie folgt zusammen

$$H = H_t + H_0, \quad (2.1a)$$

$$H_0 = H_{ee} + H_{ph} + H_{JT}, \quad (2.1b)$$

$$H_{ee} = H_U + H_{U_o} + H_J + H_I. \quad (2.1c)$$

Im folgenden wird die Wirkung der einzelnen Beiträge erläutert. Wir verwenden zur Formulierung elektronische und bosonische Operatoren. $c_{i\gamma\sigma}^{(+)}$ vernichtet (erzeugt) ein Elektron am Gitterplatz \mathbf{i} im Orbital γ mit dem Spin σ . Die Besetzungszahl $n_{i\gamma\sigma}$ ist gegeben durch $c_{i\gamma\sigma}^+ c_{i\gamma\sigma}$ und es gilt $n_{i\gamma} = n_{i\gamma\uparrow} + n_{i\gamma\downarrow}$. Die mit Querstrich versehenen Größen sind aufzufassen als $\bar{\gamma} = -\gamma$ und $\bar{\sigma} = -\sigma$, z. B. $\bar{\gamma} = \epsilon$ für $\gamma = \theta$ und $\bar{\sigma} = \downarrow$ für $\sigma = \uparrow$. Die phononischen Vernichter (Erzeuger) sind durch $b_i^{(+)}$ gegeben. Die auftretenden Energieskalen t, U, U_o, J, I, g und ω_0 sind positiv und es gilt $\hbar = 1$.

Die Dynamik der Elektronen wird durch den Hüpfterm

$$H_t = \sum_{\langle \mathbf{ij} \rangle \gamma \gamma' \sigma} t_{\gamma \gamma'} c_{i\gamma\sigma}^+ c_{j\gamma'\sigma} \quad (2.2)$$

generiert. $\langle \mathbf{ij} \rangle$ bezeichnet benachbarte Gitterplätze. Zur Vereinfachung wollen wir annehmen, dass das Hüpfen orbitalerhaltend und isotrop ist und betrachten $t_{\gamma \gamma'} = -t \delta_{\gamma \gamma'}$. Die lokale Elektron–Elektron–Wechselwirkung wird durch

$$\begin{aligned} H_{ee} = & U \sum_{i\gamma=\theta,\epsilon} n_{i\gamma\uparrow} n_{i\gamma\downarrow} + U_o \sum_{\mathbf{i}} n_{i\theta} n_{i\epsilon} \\ & - \frac{J}{2} \sum_{i\gamma\sigma} (n_{i\gamma\sigma} n_{i\bar{\gamma}\sigma} + c_{i\gamma\sigma}^+ c_{i\gamma\bar{\sigma}} c_{i\bar{\gamma}\bar{\sigma}}^+ c_{i\bar{\gamma}\sigma}) - I \sum_{i\gamma} c_{i\gamma\uparrow}^+ c_{i\gamma\downarrow}^+ c_{i\gamma\uparrow} c_{i\gamma\downarrow} \end{aligned} \quad (2.3)$$

charakterisiert. Beschrieben durch die Terme H_U (H_{U_o}) erfordert Doppelbesetzung des gleichen Orbitals (verschiedener Orbitale) an einem Gitterplatz die Energie U (U_o).

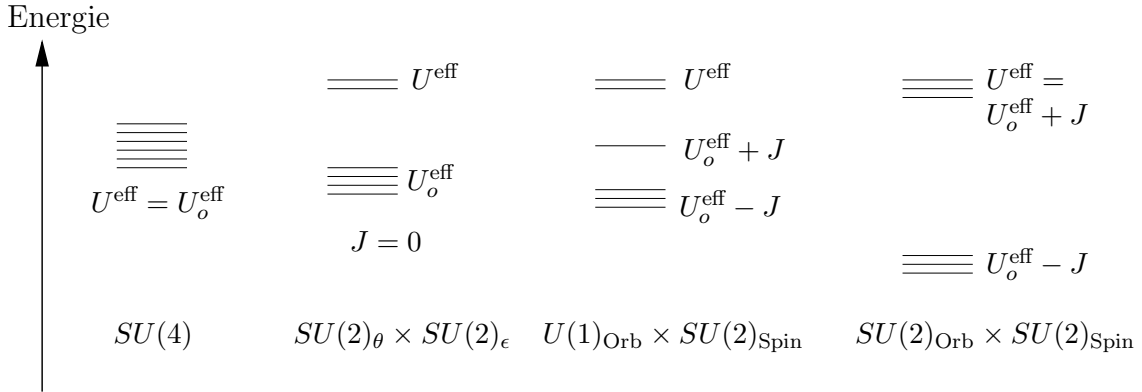


Abbildung 2.1.: Aufspaltung der doppelt besetzten Energieniveaus unter Berücksichtigung der adiabatischen Korrektur der Coulomb–Wechselwirkungen $U^{\text{eff}} = U - 2E_{\text{p}}$ und $U_o^{\text{eff}} = U_o + 2E_{\text{p}}$. Die phononischen Anregungen, gegeben durch H_{ph} , und der konstante Beitrag $-2E_{\text{p}}$, gegeben durch $-E_{\text{p}} \sum_{\mathbf{i}\gamma} n_{\mathbf{i}\gamma}$, wurden nicht mit einbezogen. Die Symmetrie–Klassifizierung wird in Abschnitt 2.1 erläutert.

Die Modellierung der Hundsche Kopplung durch H_J trägt, wie wir später nach Umformulierung dieses Beitrags noch sehen werden, der Singulett-Triplett-Aufspaltung für verschiedene orbitale Besetzung Rechnung. Der Doppelhopping–Term H_I hingegen hebt die Entartung des Dupletts der Energie U auf zu $U \pm I$. $H_t + H_{\text{ee}}$ wird als Zwei–Band–Hubbard–Modell bezeichnet.

Die lokalen Einstein–Oszillatoren, gegeben durch H_{ph} in Gl. (2.4), werden durch harmonische Oszillatoren an jedem Gitterplatz beschrieben. Hierbei vernachlässigen wir den aus der Grundzustandsenergie resultierenden konstanten Beitrag. Es handelt sich um optische (Schwerpunkts–erhaltende) Moden und die Phononenfrequenz ω_0 wird als konstant angenommen. Die Beschreibung der $E \otimes \beta$ –Jahn–Teller–Kopplung wurde bereits in Gl. (1.5) eingeführt. Die Formulierung in Erzeugern und Vernichtern und die Erweiterung auf das Gitter ergibt H_{JT} .

$$H_{\text{ph}} = \omega_0 \sum_{\mathbf{i}} b_{\mathbf{i}}^+ b_{\mathbf{i}} \quad H_{\text{JT}} = -g\omega_0 \sum_{\mathbf{i}} (b_{\mathbf{i}}^+ + b_{\mathbf{i}}) (n_{\mathbf{i}\theta} - n_{\mathbf{i}\epsilon}) . \quad (2.4)$$

Zu beachten ist, dass der Jahn–Teller–Term bei gleicher elektronischer Besetzung der Orbitale verschwindet. JT–aktive Konfigurationen setzen also verschiedene Besetzung der Orbitale voraus.

Betrachten wir nun den adiabatischen Grenzfall. Der Impuls der Phononen wird als klein gegen den Beitrag der Elektronen vernachlässigt. Damit ist die Auslenkung eine klassische Größe und wir bezeichnen diese mit $q_{\mathbf{i}}$ (dimensionslos). $q_{\mathbf{i}}$ wird quantenme-

chanisch übersetzt in $b_i^+ + b_i$. Wir erhalten dann

$$(H_{\text{ph}} + H_{\text{JT}})_{\text{adia}} = \frac{\omega_0}{4} \sum_i (q_i^2 - 4gq_i (n_{i\theta} - n_{i\epsilon})) \quad (2.5a)$$

$$= \frac{\omega_0}{4} \sum_i (q_i - 2g(n_{i\theta} - n_{i\epsilon}))^2 - E_p \sum_i (n_{i\theta} - n_{i\epsilon})^2 . \quad (2.5b)$$

$E_p = g^2\omega_0$ ist der atomare Energiegewinn, auch Jahn–Teller–Stabilisierungsenergie genannt, hervorgerufen durch die Elektron–Phonon–Wechselwirkung mit der Kopplungskonstanten g . Der erste Term von Gl. (2.5b) beschreibt einen verschobenen harmonischen Oszillator. Die Verschiebung hängt von der elektronischen Besetzung ab. Der zweite Beitrag besitzt die Struktur der Hubbard–Terme H_U und H_{U_o}

$$-(n_{i\theta} - n_{i\epsilon})^2 = 2n_{i\theta}n_{i\epsilon} - 2 \sum_{\gamma} n_{i\gamma\uparrow}n_{i\gamma\downarrow} - n_i . \quad (2.6)$$

Daraus ergibt sich eine effektive Coulomb–Wechselwirkung $U^{\text{eff}} = U - 2E_p$ und $U_o^{\text{eff}} = U_o + 2E_p$. Außerdem findet man eine Energieabsenkung $-E_p$ pro Elektron. Die adiabatische Behandlung führt also zu renormierter Coulomb–Wechselwirkung und lässt den Hamiltonoperator ansonsten unverändert. Dieser Aspekt wird bei der Symmetrieanalyse wichtig werden, da sich die elektronischen Symmetrien durch geeignete Parameterwahl im adiabatischen Fall reproduzieren lassen.

Der Einfluss der Renormierung durch die Elektron–Phonon–Wechselwirkung auf die physikalischen Eigenschaften wird u. a. Gegenstand dieser Arbeit sein. Des weiteren beeinflussen sich Jahn–Teller–Effekt und Doppelhopping wechselseitig. Dies führt neben dem elektronischen Hüpfen zu einer neuen lokalen Dynamik im System. Formal erkennt man dieses Verhalten an mit phononischen Operatoren renormierter Kopplung I nach der in Abschnitt 2.2 durchgeführten Lang–Firsov–Transformation. Allerdings wollen wir diesen Beitrag hier vernachlässigen, da unsere Betrachtungen vornehmlich auf das Wechselspiel der Elektron–Phonon– und Hundschen Kopplung unter Berücksichtigung der Coulomb–Abstoßung abzielen sollen. Wir werden uns daher bei den folgenden Untersuchungen auf den Fall $I = 0$ beschränken. In Abbildung 2.1 ist die energetische Aufspaltung der doppelt besetzten Zustände gezeigt. Die dort angegebenen Symmetriegruppen für die jeweilige Parameterwahl werden wir im folgenden Abschnitt 2.1 erläutern. Wir werden in Abschnitt 2.2 sehen, dass der quantenmechanische Charakter der Phononen durch einen modifizierten Hüpfterm beschrieben werden kann. Ansonsten äußert sich $H_{\text{ph}} + H_{\text{JT}}$ natürlich im phononischen Anregungsspektrum und in den renormierten Coulomb–Wechselwirkungen.

2.1. Symmetriebetrachtungen

Um uns einen Überblick über die guten Quantenzahlen des Problems, also die Eigenwerte der Erhaltungsgrößen, zu verschaffen und später diese Information zur Klassifizierung der Systemeigenschaften zu nutzen, beschäftigen wir uns in diesem Abschnitt mit den Symmetrien und Erhaltungsgrößen des Hamiltonoperators. Insbesondere bei der späteren Ableitung des effektiven Modells wird uns diese Analyse einen nützlichen Einblick geben, für welche Parameterwahl analytische Aussagen getroffen werden können. Bei der Untersuchung kleiner Systeme wird uns das Wissen um die Erhaltungsgrößen in die Lage versetzen, die Dimension des Hilbertraums deutlich zu verringern und die Eigenzustände vollständig zu klassifizieren.

Betrachten wir als Ausgangspunkt das Ein-Band-Hubbard-Modell. Für dieses Modell ist bekannt, dass es invariant unter Rotationen im Spinraum und somit unter Operationen der $SU(2)_{\text{Spin}}$ ist [29]. Das sieht man, indem man den Hamiltonoperator durch Operatoren, welche der Drehimpuls-Algebra gehorchen, ausdrückt. Der lokale Anteil kann dann durch \vec{S}_i^2 ausgedrückt werden. Zusätzlich existiert eine $U(1)$ -Symmetrie, welche die Ladungserhaltung repräsentiert. Im Grenzfall $t \ll U$ geht das Ein-Band-Hubbard-Modell in das Heisenberg-Modell über. Auch dieses Modell respektiert die $SU(2)$ -Symmetrie. In diesem Abschnitt werden wir zeigen, dass der Hamiltonoperator aus Gl. (2.1) für $U = U_o$ und $g = J = 0$ invariant unter Operationen der $SU(4)$ ist. Des weiteren wird die Symmetriebrechung durch Abweichungen von dieser Bedingung untersucht. Für das elektronische System wurden diese Fragen vielfach untersucht, siehe z. B. [30–32]. Ausgehend von den Überlegungen zum Ein-Band-Modell schreiben wir den Hamiltonoperator in Spin- und Pseudospin-Operatoren um. Die Beschreibung der orbitalen Freiheitsgrade durch Pseudospins, die sich wie die Spin-Operatoren durch die Pauli-Matrizen ausdrücken lassen, rechtfertigt die Analogie zum Spin- $\frac{1}{2}$ -System. Orbitale (Pseudospin-)Operatoren mit θ - und ϵ -Indizes bei festem Spin-Index verhalten sich wie Spin-Operatoren mit \uparrow - und \downarrow -Indizes bei festem Orbital-Index. Wir unterscheiden drei Arten von Operatoren: die lokalen Spin- $\frac{1}{2}$ -Operatoren in einem Orbital $S_{i\gamma}^\lambda$ (lokalen Pseudospin- $\frac{1}{2}$ -Operatoren für eine Spinrichtung $T_{i\sigma}^\lambda$) und die lokalen (S_i^λ und T_i^λ) und globalen (S^λ und T^λ) Spin- und Pseudospin-Operatoren. Zwischen diesen Operatoren besteht der Zusammenhang

$$S^\lambda = \sum_i S_i^\lambda = \sum_{i\gamma} S_{i\gamma}^\lambda \quad \text{und} \quad T^\lambda = \sum_i T_i^\lambda = \sum_{i\sigma} T_{i\sigma}^\lambda . \quad (2.7)$$

Die lokalen Operatoren mit Spin- bzw. orbitalem Index können mit Hilfe der Pauli-

Matrizen σ^λ , $\lambda = x, y, z$ ausgedrückt werden:

$$S_{i\gamma}^\lambda = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\gamma\sigma}^+ \sigma_{\sigma\sigma'}^\lambda c_{i\gamma\sigma'} = \frac{1}{2} (c_{i\gamma\uparrow}^+, c_{i\gamma\downarrow}^+) \sigma^\lambda \begin{pmatrix} c_{i\gamma\uparrow} \\ c_{i\gamma\downarrow} \end{pmatrix} \quad (2.8a)$$

$$\text{und } T_{i\sigma}^\lambda = \frac{1}{2} \sum_{\gamma\gamma'} c_{i\gamma\sigma}^+ \sigma_{\gamma\gamma'}^\lambda c_{i\gamma'\sigma} = \frac{1}{2} (c_{i\theta\sigma}^+, c_{i\epsilon\sigma}^+) \sigma^\lambda \begin{pmatrix} c_{i\theta\sigma} \\ c_{i\epsilon\sigma} \end{pmatrix}. \quad (2.8b)$$

Die lokalen und globalen Operatoren erfüllen die Kommutatorrelationen der Spin-Algebra

$$\begin{aligned} [S^\lambda, S^\mu]_- &= \sum_{ij\gamma\gamma'} [S_{i\gamma}^\lambda, S_{j\gamma'}^\mu]_- = \sum_{ij\gamma\gamma'} \delta_{ij} \delta_{\gamma\gamma'} \mathfrak{i} \epsilon_{\lambda\mu\nu} S_{i\gamma}^\nu = \mathfrak{i} \epsilon_{\lambda\mu\nu} S^\nu \quad \text{und} \\ [T^\lambda, T^\mu]_- &= \sum_{ij\sigma\sigma'} [T_{i\sigma}^\lambda, T_{j\sigma'}^\mu]_- = \sum_{ij\sigma\sigma'} \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'} \mathfrak{i} \epsilon_{\lambda\mu\nu} T_{i\sigma}^\nu = \mathfrak{i} \epsilon_{\lambda\mu\nu} T^\nu, \end{aligned} \quad (2.9)$$

mit der imaginären Einheit \mathfrak{i} ($\mathfrak{i}^2 = -1$). Während jedoch die lokalen Operatoren mit Spin- bzw. Bahn-Index nicht untereinander kommutieren, abgesehen von den beiden z -Komponenten, erfüllen die lokalen und globalen Operatoren diese Eigenschaft und es gilt

$$[S_i^\lambda, T_i^\mu]_- = 0 \quad \text{und} \quad [S_{i\gamma}^\lambda, T_{i\sigma}^\mu]_- \begin{cases} = 0 & \text{für } \lambda = \mu = z, \\ \neq 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.10)$$

Unter Verwendung der Identitäten

$$S_i^2 = \frac{3}{4} n_i - \frac{3}{2} \sum_{\gamma} n_{i\gamma\uparrow} n_{i\gamma\downarrow} + 2 \vec{S}_{i\theta} \cdot \vec{S}_{i\epsilon}, \quad (2.11a)$$

$$T_i^2 = \frac{3}{4} n_i + \frac{1}{2} \sum_{\gamma} n_{i\gamma\uparrow} n_{i\gamma\downarrow} - 2 \vec{S}_{i\theta} \cdot \vec{S}_{i\epsilon} - n_{i\theta} n_{i\epsilon}, \quad (2.11b)$$

$$(T_i^z)^2 = \frac{1}{4} n_i + \frac{1}{2} \sum_{\gamma} n_{i\gamma\uparrow} n_{i\gamma\downarrow} - \frac{1}{2} n_{i\theta} n_{i\epsilon}, \quad (2.11c)$$

$$S_{i\gamma}^2 = \frac{3}{4} (n_{i\gamma\uparrow} + n_{i\gamma\downarrow} - 2 n_{i\gamma\uparrow} n_{i\gamma\downarrow}), \quad (2.11d)$$

$$\text{und } T_{i\sigma}^2 = \frac{3}{4} (n_{i\theta\sigma} + n_{i\epsilon\sigma} - 2 n_{i\theta\sigma} n_{i\epsilon\sigma}) \quad (2.11e)$$

kann H_J zu

$$H_J = -J \sum_i \left(2 \vec{S}_{i\theta} \cdot \vec{S}_{i\epsilon} + \frac{n_{i\theta} n_{i\epsilon}}{2} \right) = J \sum_i (T_i^2 - (T_i^z)^2) - \frac{J}{2} N_e \quad (2.12)$$

umgeschrieben werden. N_e ist die Gesamtelektronenzahl $\sum_{i\gamma\sigma} n_{i\gamma\sigma}$. Die lokale Singulett-Triplett-Aufspaltung für verschiedene orbitale Besetzung kann nun direkt abgelesen werden mit

$$\vec{S}_{i\theta} \cdot \vec{S}_{i\epsilon} = \frac{1}{2} (\vec{S}_i^2 - \vec{S}_{i\theta}^2 - \vec{S}_{i\epsilon}^2) = \frac{1}{2} \left(\vec{S}_i^2 - \frac{3}{2} \right) : \quad \begin{cases} -\frac{3}{4} & \text{für } S = 0, \\ \frac{1}{4} & \text{für } S = 1, \end{cases} \quad (2.13)$$

wobei der Eigenwert von \vec{S}_i^2 durch $S(S+1)$ gegeben ist. Damit führt ein Singulett ($S=0$) zu einer Energieverschiebung $+J$ und ein Triplett ($S=1$) zu $-J$. Die Triplett-Konfiguration wird somit energetisch bevorzugt. Der Hamiltonoperator lässt sich nun durch Spin- und Pseudospin-Operatoren darstellen und man findet [33]

$$H = H_t + H_{\text{ph}} - 2g\omega_0 \sum_{\mathbf{i}} (b_{\mathbf{i}}^+ + b_{\mathbf{i}}) T_{\mathbf{i}}^z - \sum_{\mathbf{i}} \left(a_S S_{\mathbf{i}}^2 + a_T T_{\mathbf{i}}^2 + a_{ST} \vec{S}_{\mathbf{i}\theta} \cdot \vec{S}_{\mathbf{i}\epsilon} \right) + \frac{3}{4} (a_S + a_T) N_e \quad (2.14)$$

mit $a_S = \frac{1}{6}(4U + 2U_o - J)$, $a_T = U_o - \frac{J}{2}$ und $a_{ST} = -\frac{4}{3}(U - U_o - J)$. Die Terme der zweiten Zeile entsprechen H_{ee} . Neben den Operatoren S^λ und T^μ definieren wir neun Kombinationen

$$\Pi_{\mathbf{i}}^{\lambda\mu} = \frac{1}{2} \sum_{\gamma\gamma'\sigma\sigma'} c_{\mathbf{i}\gamma\sigma}^+ \sigma_{\gamma\gamma'}^\lambda \sigma_{\sigma\sigma'}^\mu c_{\mathbf{i}\gamma'\sigma'} \quad (2.15)$$

Die 15 Operatoren S^λ , T^μ und $\Pi^{\lambda\mu}$ bilden die Generatoren der $SU(4)$ [31]. Für die Kommutatorrelationen findet man [34]

$$\begin{aligned} [\Pi^{\alpha\beta}, S^\gamma]_- &= i \epsilon_{\beta\gamma\lambda} \Pi^{\alpha\lambda} & [S^\alpha, S^\beta]_- &= i \epsilon_{\alpha\beta\gamma} S^\gamma \\ [\Pi^{\alpha\beta}, T^\gamma]_- &= i \epsilon_{\alpha\gamma\lambda} \Pi^{\lambda\beta} & [T^\alpha, T^\beta]_- &= i \epsilon_{\alpha\beta\gamma} T^\gamma \\ [\Pi^{\alpha\beta}, \Pi^{\gamma\lambda}]_- &= i \delta_{\alpha\gamma} \epsilon_{\beta\lambda\delta} S^\delta + i \delta_{\beta\lambda} \epsilon_{\alpha\gamma\delta} T^\delta & [S^\alpha, T^\beta]_- &= 0 \end{aligned} \quad (2.16)$$

Zur Diskussion der Symmetrie des Hamiltonoperators ist eine Darstellung in den gewählten Generatoren der $SU(4)$ hilfreich. Da die Spin-Operatoren $S_{\mathbf{i}\gamma}^\lambda$ keine dieser Generatoren sind, verwenden wir die aus den Gleichungen (2.11) folgende Identität $\vec{S}_{\mathbf{i}\theta} \cdot \vec{S}_{\mathbf{i}\epsilon} = \frac{1}{8}(S_{\mathbf{i}}^2 - 3T_{\mathbf{i}}^2 + 6(T_{\mathbf{i}}^z)^2)$. Für H_{ee} dargestellt in den angeführten Generatoren der $SU(4)$ ergibt sich damit

$$H_{\text{ee}} = - \sum_{\mathbf{i}} (b_S S_{\mathbf{i}}^2 + b_T T_{\mathbf{i}}^2 + b_z (T_{\mathbf{i}}^z)^2) + \left(\frac{3}{4} (b_S + b_T) + \frac{1}{4} b_z \right) N_e \quad (2.17)$$

mit $b_S = \frac{1}{2}(U + U_o)$, $b_T = \frac{1}{2}(U + U_o - 2J)$ und $b_z = -U + U_o + J$. Da das Hüpfen als orbitalerhaltend angenommen wurde, ergibt sich aufgrund der Ladungserhaltung in jedem Orbital eine $U(1)_\theta \times U(1)_\epsilon$ -Symmetrie mit den Generatoren $\sum_{\mathbf{i}} n_{\mathbf{i}\theta}$ und $\sum_{\mathbf{i}} n_{\mathbf{i}\epsilon}$. Da Ladungserhaltung in jedem Orbital gilt, ist auch die Gesamtladung erhalten und der N_e -Term verursacht keine Symmetriebrechung. Der Doppelhoppingterm bricht die $U(1)_\theta \times U(1)_\epsilon$ -Symmetrie, da nur noch die Gesamtladung mit dem Generator $\sum_{\mathbf{i}} n_{\mathbf{i}}$ erhalten ist.

$SU(4)$ -Symmetrie

Betrachtet man den Fall $U = U_o$ und $g = J = 0$ oder im adiabatischen Grenzfall $U^{\text{eff}} = U - 2E_p = U_o + 2E_p = U_o^{\text{eff}}$ bei $J = 0$, bleibt im lokalen elektronischen Anteil von Gl. (2.14) nur der Term

$$H_{\text{ee}} = -U \sum_{\mathbf{i}} (T_{\mathbf{i}}^2 + S_{\mathbf{i}}^2) + \frac{3}{2} U N_e \quad (2.18)$$

erhalten. Dieser kommutiert nicht nur mit S^λ und T^μ , sondern auch mit den neun Kombinationen $\Pi^{\lambda\mu}$ und ist somit $SU(4)$ -invariant. Dies macht man sich durch Wechsel in die kanonische Basis klar. Man wählt aus Gründen der übersichtlicheren mathematischen Beschreibung die Operatoren $S_m^n(\mathbf{i}) = c_{im}^+ c_{in}$ [35], wobei $m, n = 1, \dots, 4$. In den Indizes m, n sind orbitale und Spin-Freiheitsgrade zusammengefaßt als $1 = \theta \uparrow$, $2 = \theta \downarrow$, $3 = \epsilon \uparrow$ und $4 = \epsilon \downarrow$. Es handelt sich bei S_m^n um die 16 Generatoren der $U(4)$, da die Ladungserhaltung durch den Operator $\sum_{\mathbf{i}, m} S_m^n(\mathbf{i})$ berücksichtigt wurde. Die bisher eingeführten Operatoren lassen sich durch die S_m^n ausdrücken. Die Zusammenhänge sind in Anhang B aufgelistet. Die Matrixeinträge der S_m^n -Operatoren ergeben $(S_m^n)_{kl} = \delta_{km} \delta_{ln}$. Für die Kommutatorrelation findet man

$$[S_m^n(\mathbf{i}), S_k^l(\mathbf{j})]_- = \delta_{ij} (\delta_{nk} S_m^l(\mathbf{i}) - \delta_{ml} S_k^n(\mathbf{i})) . \quad (2.19)$$

Ferner gilt die Relation

$$\sum_{k,l=1}^4 S_l^k(\mathbf{i}) (S_l^k(\mathbf{i}))^+ = n_{\mathbf{i}} (4 - n_{\mathbf{i}}) = 2 (T_{\mathbf{i}}^2 + S_{\mathbf{i}}^2) \quad (2.20)$$

mit $n_{\mathbf{i}} = \sum_{\gamma\sigma} n_{\mathbf{i}\gamma\sigma}$. Die erste Identität lässt sich mit Hilfe der Definition der S_m^n zeigen. Zu dem Ausdruck mit lokalen Spin- und Pseudospins gelangt man unter Verwendung der in Gl. (2.11) gegebenen Identitäten. Aus Gl. (2.20) liest man ab, dass H_{ee} und damit H_0 für $U = U_o$ und $J = 0$ als Länge eines Vektors im Raum aufgespannt durch die Generatoren S_m^n ausgedrückt werden kann. Da diese Länge invariant ist unter Rotationen in diesem Raum ist H_0 lokal $SU(4)$ -invariant. Für den kinetischen Anteil benötigen wir globale Operatoren und es gilt

$$[H_t, \sum_{\mathbf{i}} S_m^n(\mathbf{i})]_- = [H, \sum_{\mathbf{i}} S_m^n(\mathbf{i})]_- = 0 . \quad (2.21)$$

Somit besitzt der Hamiltonoperator für diese Parameterwahl globale $SU(4)$ -Symmetrie.

$SU(2)_{\text{Spin}} \times SU(2)_{\text{Orb}}$ -Symmetrie

Gilt $U = U_o + J$ bzw. im adiabatischen Fall $U^{\text{eff}} = U_o^{\text{eff}} + J$, so lässt sich der lokale elektronische Beitrag schreiben als

$$H_{\text{ee}} = - \left(U_o + \frac{J}{2} \right) \sum_{\mathbf{i}} (S_{\mathbf{i}}^2 + T_{\mathbf{i}}^2) + J \sum_{\mathbf{i}} T_{\mathbf{i}}^2 + \frac{3}{4} U_o N_e . \quad (2.22)$$

Der erste Beitrag ist $SU(4)$ -invariant, wie wir aus Gl. (2.20) wissen. Der T^2 -Term bricht diese Symmetrie. Da dieser Beitrag allein nicht mit den $\Pi^{\alpha\beta}$ -Operatoren kommutiert, jedoch mit S^α und T^α , findet man für H_{ee} aus Gl. (2.22) lokal (und damit natürlich auch global) $SU(2)_{\text{Spin}} \times SU(2)_{\text{Orb}}$ -Symmetrie. Unter Berücksichtigung von Gl. (2.21) stellt man somit für $U = U_o + J$ fest, dass unabhängige Rotationen im Raum der globalen Spins und Pseudospins H unverändert lassen. Die Generatoren der jeweiligen $SU(2)$ sind S^λ bzw. T^μ und können als Linearkombinationen der S_m^n dargestellt werden.

Symmetriebrechung durch Jahn-Teller-Effekt und Hundsche Kopplung

Betrachtet man nun die durch die Hundsche und $E \otimes \beta$ -Kopplung hervorgerufene Symmetriebrechung, erkennt man, dass beide Beiträge die Symmetrie bezogen auf die elektronischen Komponenten nur im orbitalen Sektor reduzieren. Abzulesen ist dies an den Umformulierungen des Hamiltonoperators Gl. (2.14) und (2.17). Für beliebige Parameterwahl ergibt sich ein linearer und ein quadratischer Term in T_i^z , der vom elektronischen bzw. Elektron-Phonon-Beitrag herrührt. Daher bleibt die Spinisotropie erhalten, während sich die orbitale Symmetrie von $SU(2)$ auf $U(1)$, generiert durch T^z , reduziert. Für den Beitrag der Hundschen Kopplung ist dies auch in Referenz [30] angegeben.

Da T_i^z nicht nur mit obigen Generatoren, sondern auch mit $\Pi^{z\alpha}$ kommutiert, kann für beliebige Parameter U , U_o und g unter der Bedingung $J = 0$ auch von einer zugrunde liegenden $U(1) \times SU(2) \times SU(2)$ -Symmetrie ausgegangen werden, die wie folgt zu verstehen ist. Die $U(1)$ -Symmetrie wird im orbitalen Raum durch T_i^z generiert. Aus den sechs Operatoren $\Pi^{z\alpha}$ und S^α können die lokalen Spin-Operatoren in einem Orbital, $S_{i\theta}^\alpha = \frac{1}{2}(\Pi_i^{z\alpha} + S_i^\alpha)$ und $S_{i\epsilon}^\alpha = \frac{1}{2}(\Pi_i^{z\alpha} - S_i^\alpha)$, definiert werden. Diese Operatoren erfüllen die Spin-Algebra (Gl. (2.9)) und kommutieren für verschiedene orbitale Indizes. Sie bilden daher die Generatoren der $SU(2)_\theta \times SU(2)_\epsilon$. Diese Symmetrie spiegelt die Invarianz unter Rotation im Spin-Raum der jeweiligen Orbitale θ und ϵ wider.

Äquivalent hierzu ist die Betrachtung der Operatoren $\Pi^{z\alpha}$ und S^α als Generatoren der $SO(4)$. Sie erfüllen gemäß Gl. (2.16) die notwendigen Kommutatorrelationen [36]. Zu beachten ist, dass $\vec{S}_{i\theta} \cdot \vec{S}_{i\epsilon}$ und T_i^2 nicht mit $\Pi_i^{z\alpha}$ kommutieren, wohl aber die Kombination $\vec{S}_{i\theta} \cdot \vec{S}_{i\epsilon} + \frac{1}{2}T_i^2$. Diese spaltet auf in einen $SU(4)$ -invarianten Anteil und einen $(T_i^z)^2$ -Term und daher findet man

$$\left[\vec{S}_{i\theta} \cdot \vec{S}_{i\epsilon} + \frac{1}{2}T_i^2, \Pi^{z\alpha} \right]_- = \left[\frac{1}{8}(S_i^2 + T_i^2) + \frac{3}{4}(T_i^z)^2, \Pi^{z\alpha} \right]_- = 0. \quad (2.23)$$

Damit erhalten wir eine analoge Beschreibung der elektronischen Symmetrie für den Hamiltonoperator Gl. (2.14) bzw. (2.17). Um die $SU(2)_\theta \times SU(2)_\epsilon$ -Symmetrie von H_{ee} zu veranschaulichen, verwenden wir noch die Relation $(T_i^z)^2 = S_i^2 + T_i^2 - \frac{3}{2} \sum_\gamma S_{i\gamma}^2$. Damit kann dieser Beitrag wieder mit Generatoren der Gruppe ausgedrückt werden. Man findet mit $J = 0$ für $\bar{H}_0 = H_0 - CN_e - H_{\text{ph}}$ (die Konstante C ist in den Gleichungen (2.14)

bzw. (2.17) angegeben)

$$\begin{aligned}
 \bar{H}_0 &= - \sum_{\mathbf{i}} \left(a_S (S_{\mathbf{i}}^2 + T_{\mathbf{i}}^2) + a_{ST} \left(\vec{S}_{\mathbf{i}\theta} \cdot \vec{S}_{\mathbf{i}\epsilon} + \frac{1}{2} T_{\mathbf{i}}^2 \right) + 2g\omega_0 (b_{\mathbf{i}}^+ + b_{\mathbf{i}}) T_{\mathbf{i}}^z \right) \\
 &= - \sum_{\mathbf{i}} (b_S (S_{\mathbf{i}}^2 + T_{\mathbf{i}}^2) + b_z (T_{\mathbf{i}}^z)^2 + 2g\omega_0 (b_{\mathbf{i}}^+ + b_{\mathbf{i}}) T_{\mathbf{i}}^z) \\
 &= - \sum_{\mathbf{i}} \left(\left(b_S + \frac{1}{2} b_z \right) (S_{\mathbf{i}}^2 + T_{\mathbf{i}}^2) - \frac{2}{3} b_z \sum_{\gamma} S_{\mathbf{i}\gamma}^2 + 2g\omega_0 (b_{\mathbf{i}}^+ + b_{\mathbf{i}}) T_{\mathbf{i}}^z \right). \quad (2.24)
 \end{aligned}$$

Der erste Beitrag ist wie bereits gezeigt $SU(4)$ -invariant. Die Reduzierung auf $SU(2)_{\theta} \times SU(2)_{\epsilon}$ wird von den beiden folgenden Beiträgen in gleicher Weise generiert. Die Hund-sche Kopplung erzeugt einen $T_{\mathbf{i}}^2$ -Term mit einem unabhängigen Kopplungsparameter und erniedrigt somit die $SU(2)_{\theta} \times SU(2)_{\epsilon}$ -Symmetrie zu $SU(2)_{\text{Spin}}$. Die Jahn-Teller-Kopplung bricht im Gegensatz zur lokalen Spinkopplung in verschiedenen Orbitalen diese Symmetrie nicht. Die Ergebnisse dieses Abschnitts sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Parität

Neben den oben angeführten elektronischen Symmetrien des Hamiltonoperators existiert eine weitere Erhaltungsgröße, die auch die phononischen Freiheitsgrade mit einbezieht. Es handelt sich um die Parität. Der zugehörige Paritätsoperator $\mathcal{P} = \mathcal{R}\mathcal{F}$ besteht aus einem phononischen und einem elektronischen Beitrag, \mathcal{R} und \mathcal{F} , die gegeben sind durch [37, 38]

$$\begin{aligned}
 \mathcal{P} &= \mathcal{R}\mathcal{F} \quad \text{mit} \quad \mathcal{R} = \exp \left(i\pi \sum_{\mathbf{i}} b_{\mathbf{i}}^+ b_{\mathbf{i}} \right) \quad \text{und} \quad (2.25) \\
 \mathcal{F} &= \exp \left(i\pi \sum_{\mathbf{i}} \left(T_{\mathbf{i}}^y - \frac{1}{2} n_{\mathbf{i}} \right) \right) = \exp \left(i\frac{\pi}{2} \sum_{\mathbf{i}\sigma} \vec{c}_{\mathbf{i}\sigma}^+ (\boldsymbol{\sigma}^y - \mathbb{1}) \vec{c}_{\mathbf{i}\sigma} \right) \quad \text{mit} \quad \vec{c}_{\mathbf{i}\sigma} = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{i}\theta\sigma} \\ c_{\mathbf{i}\epsilon\sigma} \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

Für die Wirkung der Paritätsoperation auf die elektronischen und bosonischen Erzeuger und Vernichter findet man

$$\mathcal{P}^+ \vec{c}_{\mathbf{i}\sigma} \mathcal{P} = \boldsymbol{\sigma}^y \vec{c}_{\mathbf{i}\sigma} \quad \text{und} \quad \mathcal{P}^+ b_{\mathbf{i}}^{(+)} \mathcal{P} = -b_{\mathbf{i}}^{(+)} . \quad (2.26)$$

Da $\mathcal{P} = \mathcal{P}^+ = \mathcal{P}^{-1}$ gilt, ist $\mathcal{P}^2 = \mathbb{1}$. Die Eigenwerte sind demnach $p = \pm 1$. Die Paritätsoperation lässt H invariant. $H - H_{\text{JT}}$ ist zudem invariant bezüglich \mathcal{R} und \mathcal{F} . Beide Operationen wechseln das Vorzeichen von H_{JT} und lassen in der Kombination auch diesen Beitrag unverändert.

Fall	Parameter	elektronische Symmetrie	Generatoren
1	$U = U_o$ und $J, g = 0$	$SU(4)$	$\Pi^{\alpha\beta}, S^\alpha$ und T^α
2	U, U_o, g beliebig und $J = 0$	$U(1)_{\text{Orb}} \times SU(2)_\theta \times SU(2)_\epsilon$	S_θ^α und S_ϵ^α
3	$U = U_o + J$ und $g = 0$	$SU(2)_{\text{Orb}} \times SU(2)_{\text{Spin}}$	S^α und T^α
4	U, U_o, J und g beliebig	$U(1)_{\text{Orb}} \times SU(2)_{\text{Spin}}$	T^z und S^α

Tabelle 2.1.: Elektronische Symmetrien des Hamiltonoperators Gl. (2.1) ($\alpha, \beta = x, y, z$). Fall 1 und 3 gilt auch für adiabatische Betrachtung mit $U^{\text{eff}} = U_o^{\text{eff}}$ und $J = 0$ (Fall 1) bzw. $U^{\text{eff}} = U_o^{\text{eff}} + J$ (Fall 3).

2.2. Die Lang-Firsov-Transformation

Wir wollen im folgenden vorwiegend mit einem durch eine entsprechend angepasste Lang-Firsov-Transformation [10] modifizierten Hamiltonoperator arbeiten. Diese Transformation führt zum Verschwinden des $E \otimes \beta$ -Terms, versieht allerdings den Hüpftterm mit einem phononischen Anteil. Die Transformation und ihre Wirkung auf die elektronischen und bosonischen Operatoren ist gegeben durch

$$U_{\text{LF}} = \prod_{\mathbf{i}} U_{\mathbf{i}} \quad \text{mit} \quad U_{\mathbf{i}} = e^{g(b_{\mathbf{i}}^+ - b_{\mathbf{i}})(n_{\mathbf{i}\theta} - n_{\mathbf{i}\epsilon})} \quad (2.27a)$$

$$U_{\text{LF}}^+ b_{\mathbf{i}}^{(+)} U_{\text{LF}} = b_{\mathbf{i}}^{(+)} + g(n_{\mathbf{i}\theta} - n_{\mathbf{i}\epsilon}) \quad \text{und} \quad U_{\text{LF}}^+ c_{\mathbf{i}\gamma\sigma}^{(+)} U_{\text{LF}} = c_{\mathbf{i}\gamma\sigma}^{(+)} X_{\mathbf{i}\gamma}^{(+)} . \quad (2.27b)$$

$X_{\mathbf{i}\theta}^+ = X_{\mathbf{i}\epsilon} = e^{-g(b_{\mathbf{i}}^+ - b_{\mathbf{i}})}$ sind hierbei Verschiebungsoperatoren, die von der Transformation des verschobenen harmonischen Oszillators herrühren. Man erhält für den transformierten Hamiltonoperator $\tilde{H} = U_{\text{LF}}^+ H U_{\text{LF}}$

$$\begin{aligned}
\tilde{H}_t &= -t \sum_{\langle \mathbf{ij} \rangle \gamma \sigma} c_{\mathbf{i}\gamma\sigma}^+ c_{\mathbf{j}\gamma\sigma} X_{\mathbf{i}\gamma}^+ X_{\mathbf{j}\gamma} \\
\tilde{H}_0 &= (U - 2E_p) \sum_{\mathbf{i}\gamma} n_{\mathbf{i}\gamma\uparrow} n_{\mathbf{i}\gamma\downarrow} + (U_o + 2E_p) \sum_{\mathbf{i}} n_{\mathbf{i}\theta} n_{\mathbf{i}\epsilon} \\
&\quad - J \sum_{\mathbf{i}} \left(2\vec{S}_{\mathbf{i}\theta} \cdot \vec{S}_{\mathbf{i}\epsilon} + \frac{n_{\mathbf{i}\theta} n_{\mathbf{i}\epsilon}}{2} \right) + \omega_0 \sum_{\mathbf{i}} b_{\mathbf{i}}^+ b_{\mathbf{i}} - E_p \sum_{\mathbf{i}\gamma} n_{\mathbf{i}\gamma} \\
&\quad - I \sum_{\mathbf{i}\gamma} c_{\mathbf{i}\gamma\uparrow}^+ c_{\mathbf{i}\gamma\downarrow}^+ c_{\mathbf{i}\bar{\gamma}\uparrow} c_{\mathbf{i}\bar{\gamma}\downarrow} X_{\mathbf{i}\gamma}^+ X_{\mathbf{i}\gamma} X_{\mathbf{i}\bar{\gamma}} X_{\mathbf{i}\bar{\gamma}} . \quad (2.28)
\end{aligned}$$

Die Transformation renormiert die lokalen Kopplungsparameter in der Form, dass die lokale Coulomb-Wechselwirkung für Elektronen im gleichen Orbital um $2E_p$ erniedrigt wird, während sie für verschiedene Orbitale um den gleichen Beitrag erhöht wird. Diese Renormierung liegt im Verschwinden des Jahn-Teller-Terms bei Doppelbesetzung verschiedener Orbitale begründet. Betrachtet man für diesen Fall einen Gitterplatz, kompensieren sich die E_p -Beiträge von $(U_o + 2E_p)n_{i\theta}n_{i\epsilon}$ und $-E_p \sum_{\gamma} n_{i\gamma}$. Zwei Elektronen in einem Orbital führen im Vergleich zu einem Elektron formal zu einer Verdopplung der Kopplungskonstanten. Da die Stabilisierungsenergie quadratisch in g ist, ergibt sich insgesamt eine Energieabsenkung von $-4E_p$, hervorgerufen durch die Terme $(U - 2E_p)n_{i\gamma\uparrow}n_{i\gamma\downarrow}$ und $-E_p n_{i\gamma}$ für $\gamma = \theta$ oder ϵ .

Weiter stellt man fest, dass die Hundsche Kopplung von der Transformation unberührt bleibt. Wie erwähnt handelt es sich um eine Kopplung, die auf die Ausrichtung der Spins zueinander abzielt. Diese ist für den Jahn-Teller-Beitrag unerheblich und resultiert im unveränderten $\tilde{H}_J = H_J$.

Beim Prozess des Doppelhopping werden wie beim Hopping-Term die rein elektronischen Operatoren gemäß Gl. (2.27b) durch polaronische Operatoren ersetzt. Obwohl es sich um einen lokalen Beitrag handelt und $X_{i\gamma}^+ X_{i\gamma}^+ X_{i\bar{\gamma}} X_{i\bar{\gamma}}$ auch als $(X_{i\gamma}^+)^4 = e^{\mp 4g(b_i^+ - b_i)}$ (\mp für $\gamma = \theta, \epsilon$) geschrieben werden kann, lässt sich der lokale Anteil des Hamiltonoperators \tilde{H}_0 nicht mehr exakt lösen. Der Grund liegt im unendlich dimensional gekoppelten Phononenraum. Diese Problematik erkennt man bereits an einfachen Modellen wie dem Jahn-Teller-Problem auf einem Gitterplatz mit lokalem Hüpfen zwischen den Orbitalen bzw. dem Holstein-Modell auf zwei Gitterplätzen.

Wie erwähnt wollen wir uns allerdings nicht dem Aspekt der durch das Doppelhopping hervorgerufenen neuen lokalen Dynamik widmen, sondern uns auf die Einflüsse und das Wechselspiel von Hundscher und Elektron-Phonon-Kopplung beziehen und setzen daher $I = 0$.

2.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das mikroskopische Modell eingeführt und erläutert. Betrachtet wurde ein Zwei-Band-Hubbard-Modell und die $E \otimes \beta$ -Jahn-Teller-Kopplung. Wir haben den adiabatischen Grenzfall betrachtet und dessen Auswirkung, die Renormierung der lokalen Coulomb-Wechselwirkungen, veranschaulicht. Die durchgeführte Symmetrieanalyse ist bezüglich der guten Quantenzahlen in dem betrachteten Problem von großem Nutzen. Die abschließend durchgeführte Lang-Firsov-Transformation ermöglicht uns die Lösung des lokalen Anteils des Hamiltonoperators bei Vernachlässigung des Doppelhoppings und gibt uns somit die Möglichkeit einer störungstheoretischen Behandlung des Problems.

3. Bildung von Bipolaronen

Wir wollen das Wechselspiel der lokalen Elektron–Elektron–Wechselwirkung (eeW) und der Elektron–Phonon–Wechselwirkung (epW) studieren. Bereits am Hamiltonoperator Gl. (2.28) nach Durchführung der Lang–Firsov–Transformation liest man ab, dass die lokale Coulomb–Abstoßung durch die epW im gleichen Orbital reduziert wird und in verschiedenen Orbitalen erhöht wird. Bei Doppelbesetzung eines Orbitals kann es also zu einer attraktiven Wechselwirkung zweier Elektronen trotz Coulomb–Abstoßung kommen, während die Besetzung verschiedener Orbitale an einem Gitterplatz behindert wird. Dieses Verhalten macht man sich mit folgender Überlegung klar. Der Übergang von Einfach– zu Doppelbesetzung in einem Orbital verstärkt den Jahn–Teller–Effekt und bewirkt eine Energieabsenkung. Doppelbesetzung in verschiedenen Orbitalen kompensiert den Jahn–Teller–Effekt, da die für den Effekt relevante Dichtedifferenz $n_{i\theta} - n_{i\epsilon}$ verschwindet. Diese Renormierung und die daraus resultierenden Effekte für das Bindungsverhalten der Elektronen werden in diesem Kapitel untersucht. Wir wollen uns auf den Fall starker epW, d. h. $E_p/\omega_0 \gg 1$, und repulsiver effektiver eeW ($U^{\text{eff}} = U - 2E_p$) beschränken. Analysiert werden die möglichen Hüpfprozesse zweier Elektronen auf einem Gitter und die daraus resultierende Möglichkeit der Bildung von Bipolaronen, also eines Zustands gebundener Polaronen. Einige Ergebnisse dieses Abschnitts sind bereits in [39] publiziert.

3.1. Das Holstein–Hubbard–Modell

Zunächst wollen wir analysieren, welche Effekte bereits das Ein–Band–Hubbard–Modell mit epW liefert. Hier koppelt die symmetrieerhaltende *breathing*–Mode an die lokale Dichte an jedem Gitterplatz. Der Holstein–Hubbard(HH)–Hamiltonoperator, welcher neben der epW auch die lokale Wechselwirkung der Elektronen untereinander berücksichtigt, ist durch

$$H_{\text{HH}} = -t \sum_{\langle \mathbf{ij} \rangle \sigma} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \sum_{\mathbf{i}} (\omega_0 b_{\mathbf{i}}^+ b_{\mathbf{i}} - g\omega_0 (b_{\mathbf{i}}^+ + b_{\mathbf{i}}) n_{\mathbf{i}} + U n_{\mathbf{i}\uparrow} n_{\mathbf{i}\downarrow}) \quad (3.1)$$

mit $n_{\mathbf{i}} = n_{\mathbf{i}\uparrow} + n_{\mathbf{i}\downarrow}$ gegeben.

Im folgenden werden zwei Elektronen im System betrachtet. Es wird untersucht, welchen Einfluß die epW und die lokale Wechselwirkung der Elektronen auf die Bildung von Polaronpaaren, sogenannten Bipolaronen, haben. Im Rahmen einer Hoppingentwicklung bzw. im Regime starker ep–Kopplung ($E_p/\omega_0 \gg 1$) wird untersucht, welche Hüpfprozesse

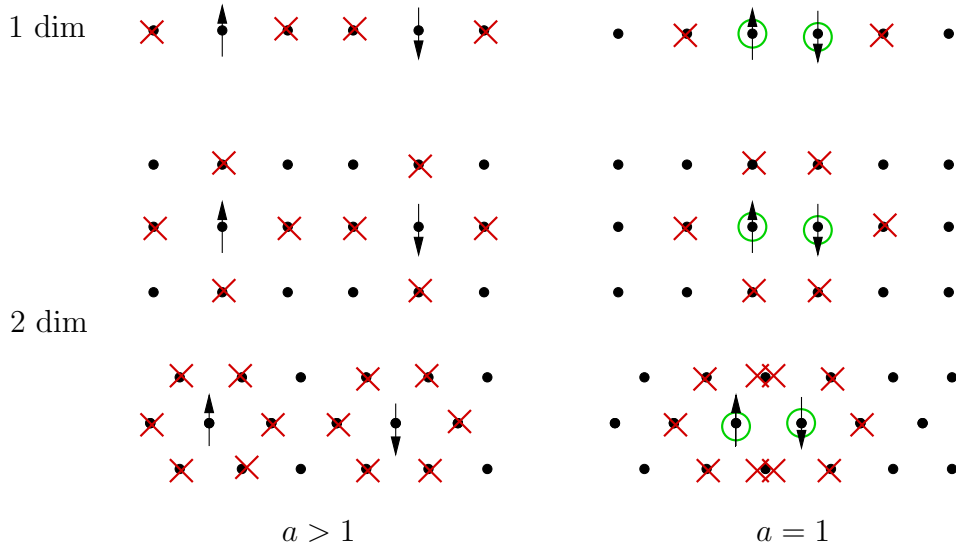


Abbildung 3.2.: Hüpfmöglichkeiten der beiden Elektronen in einer und zwei Dimensionen für Prozesse ohne exponentiellen Abfall, links für nicht benachbarte besetzte Plätze, rechts für benachbarte besetzte Plätze. Die roten Kreuze stehen für Prozesse c) und die grünen Kreise für Prozesse e).

beitragen und in welchem Maße sie zu einer Energieabsenkung durch Bipolaronbildung führen [40, 41].

Die Lang-Firsov-Transformation führt gemäss Gl. (2.28) auf den Hamiltonoperator

$$\tilde{H}_{\text{HH}} = -te^{-\tilde{E}_p} \sum_{\langle ij \rangle \sigma} e^{-g(b_i^+ - b_j^+)} e^{g(b_i - b_j)} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \sum_i (\omega_0 b_i^+ b_i - E_p n_i + U^{\text{eff}} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}) \quad (3.2)$$

mit $E_p = g^2 \omega_0$ und $U^{\text{eff}} = U - 2E_p$. Die Größen \tilde{A} sind dimensionslos und durch A/ω_0 gegeben. In Gl. (3.2) wurde $\tilde{E}_p = g^2$ benutzt. Später werden wir für A auch U , U_o , J und t verwenden. Eine Variation der ep-Kopplung führt somit zu einem Wechsel von repulsiver lokaler eeW hin zu attraktiver Wechselwirkung für $2E_p > U$. In letzterer Situation ist die Bildung von lokalen Bipolaronen, d. h. Doppelbesetzung eines Gitterplatzes, energetisch bevorzugt. Sie werden in der Literatur häufig auch mit S0 abgekürzt. Es stellt sich die Frage, ob es auch im Bereich effektiver repulsiver Wechselwirkung zu Bipolaronbildung kommt.

Die Hüpfmatrixelemente liefern in erster Ordnung immer eine exponentielle Renormierung $e^{-\tilde{E}_p}$ der Hüpfwahrscheinlichkeit t . In zweiter Ordnung tritt ebenfalls dieser Faktor auf, wenn sich die Gitterkonfiguration des Endzustands von der des Anfangszustands unterscheidet. Ist das nicht der Fall, ergibt sich ein algebraischer Abfall der Energiekorrektur mit U bzw. $2E_p$, je nachdem, ob der zweifache Hoppingprozess über die Doppelbesetzung eines Gitterplatzes führt oder nicht. Dies soll im folgenden gezeigt werden.

3. Bildung von Bipolaronen

Für die in Abbildung 3.1 dargestellten Hüpfprozesse werden die Matrixelemente berechnet. Anfangs- und Endzustand entsprechen einem Grundzustand bei $t = 0$, der im Falle repulsiver lokaler Wechselwirkung, d. h. $U > 2E_p$, durch

$$|a_i\rangle = c_{i\sigma}^+ c_{i+\mathbf{a}\sigma'}^+ |0\rangle_{\text{el}} |0\rangle_{\text{ph}} = |\sigma\sigma'\rangle_{i,i+\mathbf{a}} \quad (3.3)$$

gegeben ist. \mathbf{a} ist ein beliebiger Gittervektor. Um Doppelbesetzung eines Gitterplatzes auszuschliessen, wird $a = |\mathbf{a}| \neq 0$ gefordert. $|0\rangle_{\text{el(ph)}}$ kennzeichnet den elektronischen (phononischen) Vakuumzustand. Attraktive Wechselwirkung ($U < 2E_p$) resultiert in der Doppelbesetzung eines Gitterplatzes ($a = 0$ und $\sigma' = \bar{\sigma}$). Dieser Fall soll hier jedoch nicht analysiert werden und wir beschränken uns auf repulsive effektive Wechselwirkung.

Die zugehörigen Anregungszustände sind ebenfalls elektronische Grundzustände (Abb. 3.1 a-c) oder doppelt besetzte Zustände (Abb. 3.1 d und e), jeweils mit angeregten Phononen, und können daher allgemein durch

$$|b_j\rangle = c_{j\sigma}^+ c_{j+\mathbf{b}\sigma'}^+ |0\rangle_{\text{el}} |\{m\}\rangle_{\text{ph}} \quad (3.4)$$

beschrieben werden. Hierbei ist $b = |\mathbf{b}| = 0$ mit $\sigma' = \bar{\sigma}$ zugelassen und $|\{m\}\rangle_{\text{ph}} = \prod_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{m_i!}} (b_i^+)^{m_i} |0\rangle_{\text{ph}}$ ist die Phononenkonfiguration des Gitters. m_i gibt die Phononenanzahl am Gitterplatz i an. Für $b = 0$, also Doppelbesetzung eines Gitterplatzes, ist die Anregungsenergie ausgehend vom Grundzustand durch $U - 2E_p + \omega_0\eta$ gegeben. η ist hierbei die Gesamtphononenanzahl (Eigenwert zum Operator $\sum_i b_i^+ b_i$). Anregungen ohne Doppelbesetzung ($b \neq 0$) sind ausschließlich phononischer Natur und die Anregungsenergie ist $\omega_0\eta$ mit $\eta \neq 0$. Die möglichen Hüpfprozesse und die zugehörigen Energieabsenkungen (Berechnung in Anhang C) sind in Abb. 3.1 dargestellt, wobei $\tilde{U} = U/\omega_0$.

Um nun zu ermitteln, ob Bipolaronbildung auch für repulsive effektive Wechselwirkung möglich ist, wird die Hüpfmatrix aufgestellt. Nur die führenden Beiträge, d. h. jene ohne exponentiellen Abfall, sollen betrachtet werden. In Frage kommen somit nur die Prozesse c) und e). Die Gemeinsamkeit dieser Prozesse liegt in der unveränderten Verzerrungskonfiguration des Gitters für Anfangs- und Endzustand. Die Prozesse a), b) und d) ändern die Besetzung des Gitters und damit die Gitterkonfiguration. Die zugehörigen Energiekorrekturen sind exponentiell gedämpft. Hierin liegt ein entscheidender Unterschied zum Hubbard-Modell. Beispielsweise führen die Prozesse d) und e) für $g \rightarrow 0$ zum gleichen Energiebeitrag. Für die Prozesse vom Typ e) ist zu beachten, dass Spinaustausch keinen Einfluss auf die Verzerrung des Gitters hat und daher e1) und e2) denselben Beitrag liefern.

Um die Energiekorrekturen störungstheoretisch zu berechnen, ist der Operator

$$\frac{\tilde{H}_t |b_j\rangle \langle b_j| \tilde{H}_t}{E_a - E_b} \quad (3.5)$$

auszuwerten und in der Basis der Grundzustände Gl. (3.3) zu diagonalisieren. E_a ist die Grundzustandsenergie $-2E_p$. Die Energie E_b der angeregten Zustände ist für Doppelbesetzung ($b = 0$) $U - 4E_p + \omega_0\eta$ und sonst $-2E_p + \omega_0\eta$. In Abbildung 3.2 sind für eine und

zwei Dimensionen die Hüpfmöglichkeiten der beiden Elektronen dargestellt. Das Kreuz steht für Prozesse der Kategorie c), der Kreis für e), wobei letztere aufgrund der zwei möglichen Endzustände Beiträge in der Diagonale und der Nebendiagonale liefern, da es zu einem Spinaustausch bei e) kommen kann.

Wir betrachten nun die Matrixdarstellung des Operators aus Gl. (3.5) für verschiedene Spineinstellungen der beiden Elektronen. Die Basis ist durch $|\uparrow\downarrow\rangle_{\mathbf{i},\mathbf{i}+\mathbf{a}}$ und $|\downarrow\uparrow\rangle_{\mathbf{i},\mathbf{i}+\mathbf{a}}$ gegeben. Für $a = 1$, wobei der Abstand zweier benachbarter Gitterplätze auf 1 normiert ist, ergibt sich

$$\begin{pmatrix} \lambda & \mu \\ \mu & \lambda \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \lambda = -\frac{(z-1)t^2}{E_p} - \frac{2t^2}{U} \quad \text{und} \quad \mu = \frac{2t^2}{U}. \quad (3.6)$$

z ist die Koordinationszahl des Gitters. Für $a = 1$ mit parallelen Spins oder $a \neq 1$ findet man nur Diagonalbeiträge. Gleichung (3.6) liefert ein Spin–Singulett, das sogenannte benachbarte Bipolaron, $|\text{BP}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle_{\mathbf{i},\mathbf{i}+1}$. Wir werden im folgenden sehen, dass dieser Zustand als Grundzustand in Betracht kommt, obwohl die effektive lokale Wechselwirkung repulsiv ist. Hierfür benötigen wir die anderen Eigenzustände des Systems. Die Zustände $|\sigma\sigma\rangle_{\mathbf{i},\mathbf{i}+1}$ und $\frac{1}{\sqrt{2}}|\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow\rangle_{\mathbf{i},\mathbf{i}+1}$ bilden ein Triplett. Die zugehörigen Energien lauten

$$E_{\text{BP}} = -4\frac{t^2}{U} + (1-z)\frac{t^2}{E_p} \quad \text{und} \quad E_{\text{T}} = (1-z)\frac{t^2}{E_p}. \quad (3.7)$$

Die Zustände $|\sigma\sigma'\rangle_{\mathbf{i},\mathbf{i}+\mathbf{a}}$ für $a > 1$ liefern $E_{a>1} = -\frac{t^2}{E_p}$. Es gilt $E_{\text{T}} > E_{a>1}$ und $E_{\text{T}} > E_{\text{BP}}$. Jedoch findet man für $U < 4E_p$ eine von der Koordinationszahl z unabhängige Bindungsenergie Δ der Elektronen mit

$$\Delta = E_{\text{BP}} - E_{a>1} = \frac{t^2}{E_p} - \frac{4t^2}{U}. \quad (3.8)$$

Dies bedeutet, dass die beiden Elektronen für $U < 4E_p$, also im Bereich repulsiver effektiver Kopplung ($U^{\text{eff}} = U - 2E_p$), bevorzugt in Singulett–Konfiguration auf benachbarten Plätzen auftreten. Erst für $U > 4E_p$ ist der Energiegewinn durch das Hüpfen auf einen unbesetzten Gitterplatz energetisch günstiger (Prozess c in Abbildung 3.1). Das Triplett kommt als Grundzustand nicht in Frage, da Hüpfen auf den benachbarten besetzten Gitterplatz ausgeschlossen ist und somit kein Energiegewinn über den kinetischen Beitrag möglich ist. Eine Zusammenfassung der Zustände und Energien ist in Abb. 3.3 schematisch dargestellt.

Für das Phasendiagramm (Abb. 3.4) ist zu beachten, dass im Falle attraktiver effektiver eeW das lokale Bipolaron der bevorzugte Zustand ist. Er wird mit S0 bezeichnet. Angrenzend an diesen Bereich findet man das benachbarte Bipolaron–Singulett, auch S1 genannt. Für positives U^{eff} ergibt sich eine Bindungsenergie Δ , wobei $\Delta = 0$ den Bereich „freier“ Polaronen ($a > 1$) von dem der benachbarten Bipolaronen (S1) trennt.

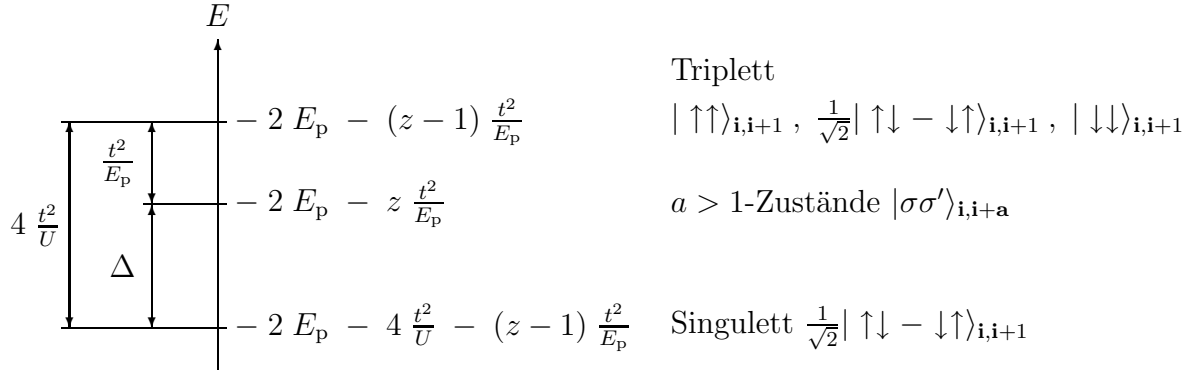


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der Energieniveaus im Holstein-Hubbard-Modell.

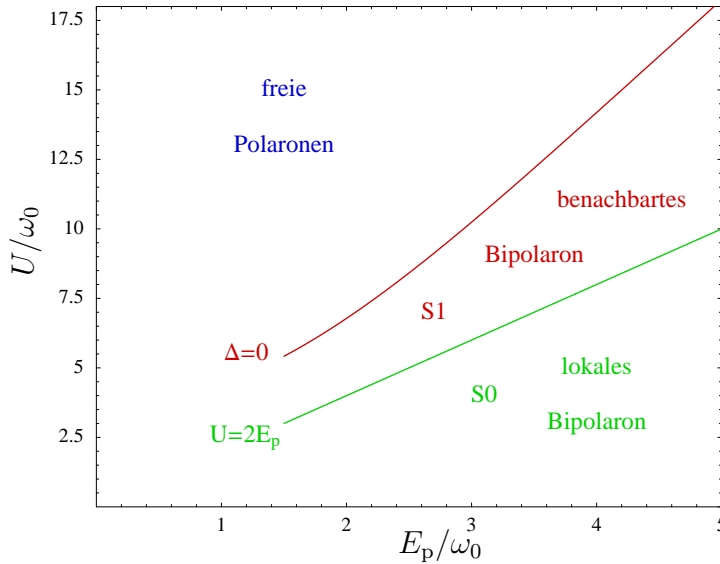


Abbildung 3.4.: Gezeigt ist das Phasendiagramm des Hubbard-Holstein-Modells, gültig im Regime starker Kopplung. Bemerkenswert ist, dass im Regime repulsiver effektiver Wechselwirkung ein Zustand gepaarter benachbarter Elektronen als Grundzustand existiert. Erst bei steigender Coulomb-Abstoßung findet man für freie Polaronen ($a > 1$) eine niedrigere Energie.

In der durchgeführten Näherung liest man aus Gl. (3.8) ab, dass die Phasengrenze durch $U = 4E_p$ gegeben ist. Diese Phasengrenze wurde in Abbildung 3.4 nicht in der angegebenen Näherung sondern mit den exakten Summen ermittelt.

3.2. Das Jahn-Teller-Hubbard-Modell

In diesem Abschnitt wird der Einfluss eines zusätzlichen orbitalen Freiheitsgrades auf das System untersucht und wir betrachten das $E \otimes \beta$ -Jahn-Teller-Hubbard-Modell. Da orbitalerhaltendes Hüpfen angenommen wird, können wir im Bipolaron-Problem zwei Situationen unterscheiden: entweder haben beide Elektronen den gleichen oder verschiedene orbitale Indizes. Untersuchen wir zunächst den ersten Fall und schränken den

Hilbertraum auf Zustände mit dieser Eigenschaft ein. Die interorbitalen Anteile des Hamiltonoperators (Beiträge mit U_o und J) tragen in diesem Fall nicht bei und man findet

$$H_{\gamma\gamma} = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} c_{i\gamma\sigma}^+ c_{j\gamma\sigma} + \sum_i (\omega_0 b_i^+ b_i - g_\gamma \omega_0 (b_i^+ + b_i) n_{i\gamma} + U n_{i\gamma\uparrow} n_{i\gamma\downarrow}) \quad (3.9)$$

mit $g_\theta = g$ und $g_\epsilon = -g$. Die beiden Anteile für $\gamma = \theta$ und ϵ unterscheiden sich somit im orbitalen Index und im Vorzeichen der Kopplung. Dieses Verhalten spiegelt die vibronische Entartung wider. Dass $H_{\theta\theta}$ und $H_{\epsilon\epsilon}$ das gleiche Spektrum zuzuordnen ist, wird durch Anwendung des (unitären) Paritätsoperators aus Abschnitt 2.1 klar, denn es gilt $\mathcal{P}^+ H_{\gamma\gamma} \mathcal{P} = H_{\bar{\gamma}\bar{\gamma}}$. $\sum_\gamma H_{\gamma\gamma}$ ist somit invariant unter der Parität. Für die Summanden $H_{\gamma\gamma}$ gilt das nicht. Diese zeigen aber formal die Struktur des HH–Hamiltonoperators. Diese formale Übereinstimmung muss jedoch richtig interpretiert werden, da beide Modelle, bereits was die Ankopplung der Moden angeht, vollkommen verschiedene physikalische Gegebenheiten wiedergeben. H_{HH} und $H_{\gamma\gamma}$ besitzen jedoch das gleiche Spektrum. Daher können wir, falls nur ein Orbital mit Elektronen besetzt wird, die Ergebnisse aus dem vorangegangenen Abschnitt übernehmen.

Es bleibt also der Fall zu betrachten, dass sich ein Elektron im θ –, das andere im ϵ –Orbital befindet. Das orbitalerhaltende Hüpfen sichert das Beibehalten dieser Situation, da Übergänge von θ nach ϵ (und umgekehrt) ausgeschlossen sind. Zusätzlich zur lokalen Coulomb–Wechselwirkung in verschiedenen Orbitalen U_o wollen wir auch untersuchen, welchen Einfluss die Hundsche Kopplung J auf das System zweier Polaronen auf einem Gitter hat.

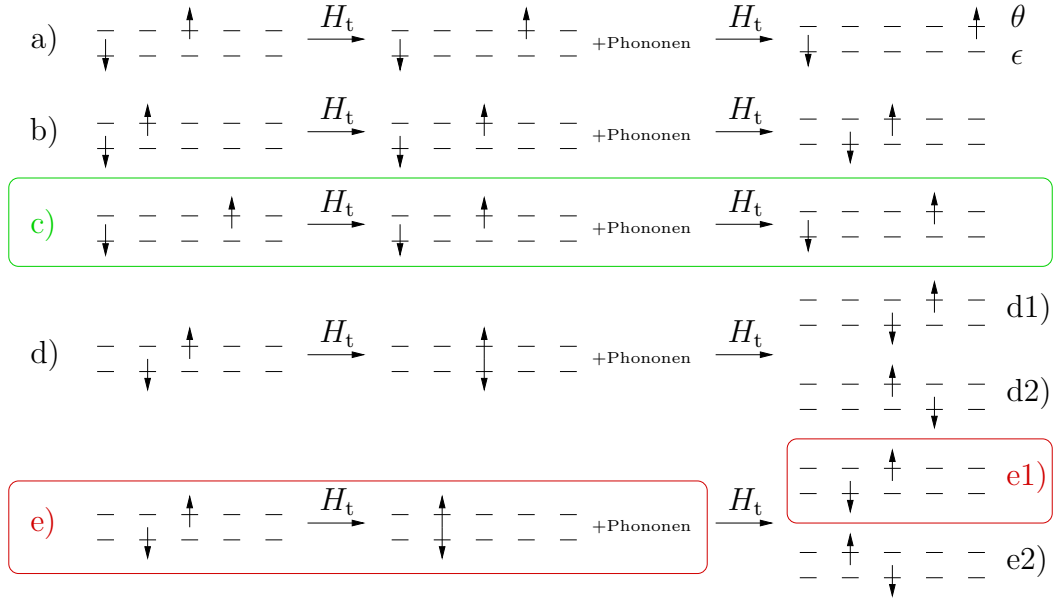
3.2.1. Resultate für Hundsche Kopplung $J = 0$

Betrachtet wird im folgenden wieder das Regime starker ep–Kopplung ($E_p/\omega_0 \gg 1$) und repulsiver lokaler Wechselwirkung. Zunächst wollen wir die Effekte ohne Berücksichtigung der Hundschen Kopplung analysieren. Sind beide Orbitale besetzt, ergeben sich bisher nicht untersuchte Hüpfprozesse, dargestellt in Abbildung 3.5. Zusätzlich sind die Energiekorrekturen durch die Hüpfprozesse exakt und im Falle starker ep–Kopplung angegeben.

Prozess c) liefert völlig analog zum vorangegangenen Abschnitt den Beitrag $-\frac{t^2}{2E_p}$ und auch die Beiträge zu a) sind in beiden Fällen identisch. Der Grund liegt darin, dass nur ein Elektron am Hüpfprozess beteiligt ist und das zweite Elektron auf das Hüpfen keinen Einfluss hat. Dieses Resultat ist unabhängig von den Spineinstellungen der Elektronen und vom orbitalen Index des hüpfenden Elektrons.

In allen Prozessen ohne einen doppelt besetzten Platz als Anregungszustand, also a)–c), hat die Spineinstellung der Elektronen keine Auswirkung auf die Energiekorrektur. Allerdings kommt hier im Vergleich zum Ein–Band–Fall ein neuer Aspekt zum Tragen. Während der HH–Fall identische Resultate für a) und b) liefert, unterscheiden sich die Ergebnisse im $E \otimes \beta$ –Fall. Prozess b) ist der Prozess des „Hinterherhüpfens“ des zweiten Elektrons mit interessanten Auswirkungen. Da das ϵ –Elektron auf einen Gitterplatz

3. Bildung von Bipolaronen



$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & - \frac{t^2 e^{-2\tilde{E}_p}}{\omega_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\tilde{E}_p)^n}{n!n} \approx - \frac{t^2 e^{-\tilde{E}_p}}{E_p} \\ \text{b)} \quad & - \frac{t^2 e^{-2\tilde{E}_p}}{\omega_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\tilde{E}_p)^n}{n!n} \approx \frac{t^2 e^{-2\tilde{E}_p}}{\omega_0} \left(\frac{e^{-\tilde{E}_p}}{\tilde{E}_p} + \gamma + \ln(\tilde{E}_p) \right) \\ \text{c)} \quad & - \frac{t^2 e^{-2\tilde{E}_p}}{\omega_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2\tilde{E}_p)^n}{n!n} \approx - \frac{t^2}{2E_p} \\ \text{d1)} \quad & - \frac{t^2 e^{-2\tilde{E}_p}}{\omega_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\tilde{E}_p)^n}{n! (n + \tilde{U}_o + 2\tilde{E}_p)} \approx - e^{-3\tilde{E}_p} \frac{t^2}{U_o + E_p} \\ \text{d2)} \quad & - \frac{t^2 e^{-2\tilde{E}_p}}{\omega_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\tilde{E}_p)^n}{n! (n + \tilde{U}_o + 2\tilde{E}_p)} \approx - e^{-\tilde{E}_p} \frac{t^2}{U_o + 3E_p} \\ \text{e1)} \quad & - \frac{t^2 e^{-2\tilde{E}_p}}{\omega_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\tilde{E}_p)^n}{n! (n + \tilde{U}_o + 2\tilde{E}_p)} \approx - \frac{t^2}{U_o + 4E_p} \\ \text{e2)} \quad & - \frac{t^2 e^{-2\tilde{E}_p}}{\omega_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2\tilde{E}_p)^n}{n! (n + \tilde{U}_o + 2\tilde{E}_p)} \approx - e^{-4\tilde{E}_p} \frac{t^2}{U_o} . \end{aligned}$$

Abbildung 3.5.: Hüpfprozesse bei Besetzung verschiedener, entarteter Orbitale (θ und ϵ) und die zugehörigen Energiekorrekturen ohne Darstellung der energetischen Verschiebung. \tilde{A} steht für A/ω_0 mit $A = U_o, E_p$.

hüpft, der vorher durch ein θ -Elektron besetzt war, muss die Gitterverzerrung „umgekehrt“ werden. Daher kostet dieser Prozess im Gegensatz zu allen anderen Beiträgen Energie.

Ähnliches Verhalten findet sich auch für d) und e) wieder. Im HH-Fall liefern d1) und d2) bzw. e1) und e2) die gleichen Energiekorrekturen. Für die Situation verschiedener orbitaler Besetzung ist jedoch zu unterscheiden, ob beide Hüpfprozesse in einem Orbital stattfinden oder in verschiedenen. Ersteres kompensiert den exponentiellen Vorfaktor $2\tilde{E}_p$ ganz (e1) oder teilweise (d2). Hüpfen in θ und ϵ verstärkt die exponentielle Dämpfung (d1 und e2). Zurückzuführen ist das auf die entgegengesetzten Verzerrungen, die von $X_{i\gamma}^+$ in verschiedenen Orbitalen hervorgerufen werden. Die Folge ist eine alternierende Summe, die zu einer wesentlich geringeren Energieabsenkung führt.

Kann nun ein Zustand mit beiden Elektronen in verschiedenen Orbitalen ein neuer Grundzustand sein? Bezüglich der beiden Orbitale und der jeweiligen Raumrichtung erhält man, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, für den Grundzustand ein benachbartes Bipolaron. Vernachlässigt man wieder die exponentiell schwachen Terme, ergeben sich nur Diagonalbeiträge. Unter Berücksichtigung der Koordinationszahl zur Gewichtung der Beiträge zur Energiekorrektur ergibt sich für das Bipolaronproblem im $E \otimes \beta$ -Jahn–Teller–Hubbard–Modell zusammenfassend das in Abbildung 3.6 dargestellte Schema. Setzt man voraus, dass sich die beiden Elektronen in verschiedenen Orbitalen befinden, liegt die Energie „freier“ Polaronen immer niedriger als die der $a = 1$ -Zustände. Als Grundzustand kommen also je nach Parameterwahl freie Polaronen und lokale oder benachbarte Bipolaronen in Betracht.

Das Phasendiagramm ist identisch mit dem Phasendiagramm für das HH-Modell Abb. 3.4, jedoch mit zusätzlicher zweifacher vibronischer Entartung der Zustände. Benachbarte $|\theta\epsilon\rangle$ -Zustände kommen nicht als Grundzustand in Frage. Die Ursache ist der Jahn–Teller-inaktive Anregungszustand bei Doppelbesetzung ($n_{i\theta} = n_{i\epsilon}$) und die exponentiell mit E_p unterdrückte Energiekorrektur bei Prozessen mit orbitalem Austausch (e2).

3.2.2. Resultate für Hundsche Kopplung $J \neq 0$

Berücksichtigt man außerdem die Hundsche Kopplung J für Elektronen in verschiedenen Orbitalen, wird die Spinentartung benachbarter Elektronen aufgehoben. Die angeregten Zustände bei Doppelbesetzung eines Platzes in verschiedenen Orbitalen sind in Tabelle 3.7 angegeben [2]. $|\beta_{1/2/3}\rangle$ bilden ein lokales Spin-Triplett. Ihre Energie wird um den Beitrag $-J$ abgesenkt. Das lokale Spin-Singulett $|\beta_4\rangle$ wird um den gleichen Beitrag angehoben.

Vernachlässigt man wie vorher die Terme mit exponentieller Renormierung, erhält man im Regime starker Kopplung ($E_p/\omega_0 \gg 1$) die in Abb. 3.6 aufgelisteten Beiträge. Durch diese Aufspaltung der Anregungsenergien wird auch die Entartung der benachbarten Elektronen in verschiedenen Orbitalen aufgehoben. Die Triplett-Konfiguration benachbarter Elektronen ist energetisch bevorzugt, da die Anregungsenergie um J niedriger ist. Das Spin-Singulett ist bei Berücksichtigung der Hundschen Kopplung energetisch

3. Bildung von Bipolaronen

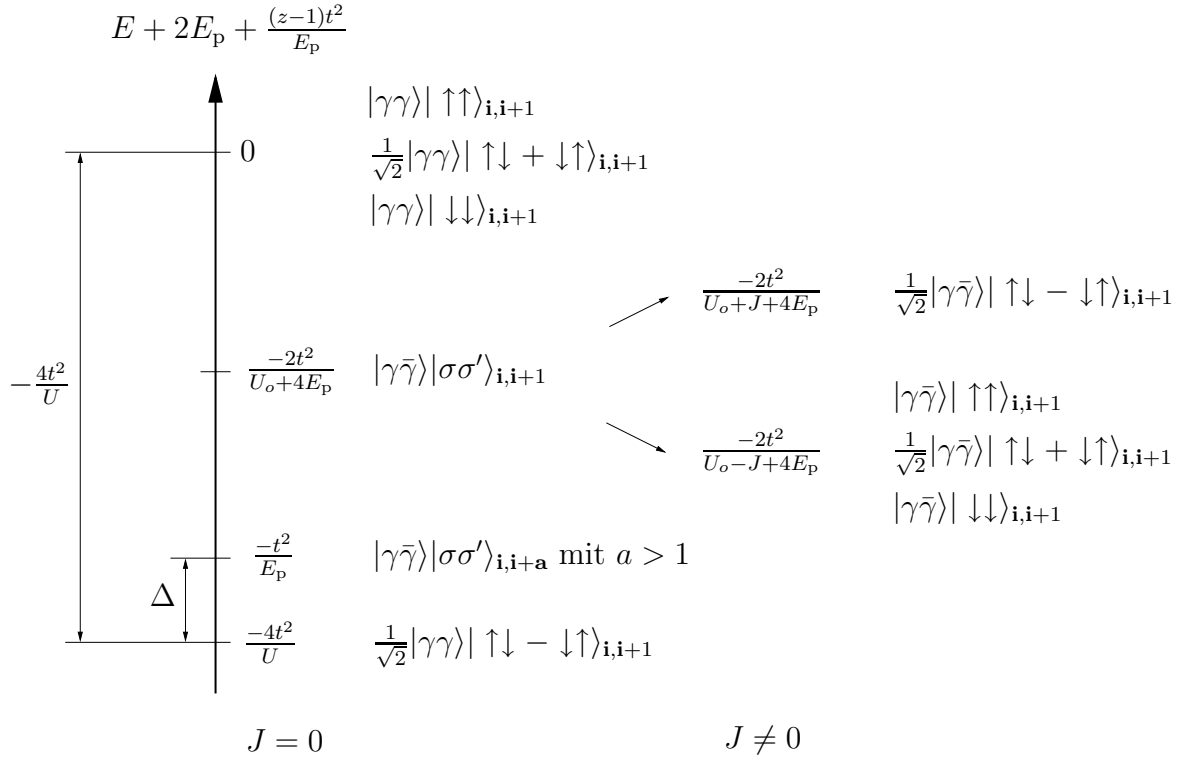


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung der Energieniveaus im $E \otimes \beta$ -Jahn-Teller-Hubbard-Modell für das Bipolaronproblem.

Zustand	Energie
$ \beta_1\rangle = c_{\mathbf{i}\theta\uparrow}^+ c_{\mathbf{i}\epsilon\uparrow}^+ 0\rangle_{\text{el}} \{n\}\rangle_{\text{ph}}$	$U_o - J + \omega_0 \eta$
$ \beta_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{\mathbf{i}\theta\uparrow}^+ c_{\mathbf{i}\epsilon\downarrow}^+ + c_{\mathbf{i}\theta\downarrow}^+ c_{\mathbf{i}\epsilon\uparrow}^+) 0\rangle_{\text{el}} \{n\}\rangle_{\text{ph}}$	$U_o - J + \omega_0 \eta$
$ \beta_3\rangle = c_{\mathbf{i}\theta\downarrow}^+ c_{\mathbf{i}\epsilon\downarrow}^+ 0\rangle_{\text{el}} \{n\}\rangle_{\text{ph}}$	$U_o - J + \omega_0 \eta$
$ \beta_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{\mathbf{i}\theta\uparrow}^+ c_{\mathbf{i}\epsilon\downarrow}^+ - c_{\mathbf{i}\theta\downarrow}^+ c_{\mathbf{i}\epsilon\uparrow}^+) 0\rangle_{\text{el}} \{n\}\rangle_{\text{ph}}$	$U_o + J + \omega_0 \eta$

Abbildung 3.7.: Zustände mit Doppelbesetzung in verschiedenen Orbitalen und Energien des lokalen Hamiltonoperators. η ist die Gesamtphononenzahl, also Eigenwert zu $\sum_{\mathbf{i}} b_{\mathbf{i}}^+ b_{\mathbf{i}}$, und charakterisiert somit die phononischen Anregungen.

ungünstiger. Bei Doppelbesetzung verschiedener Orbitale ist kein Jahn–Teller–Effekt und daher kein Energiegewinn durch die ep–Kopplung möglich. Die Hundsche Kopplung hingegen bevorzugt Doppelbesetzung bei Triplett–Konfiguration. Sie wirkt demnach für Spin–Triplets dem Jahn–Teller–Effekt entgegen und verstärkt ihn für Spin–Singulets. Dennoch reicht der Einfluss von J im Bereich starker ep–Kopplung und für $U_o > J$ nicht aus, um die benachbarten Spin–Triplets energetisch soweit abzusenken, dass sie niedriger als die freien Bipolaronen liegen.

3.3. Zusammenfassung

Wir haben die Bildung von Bipolaronen für das Holstein–Hubbard– und $E \otimes \beta$ –Jahn–Teller–Hubbard–Modell im Regime repulsiver effektiver Coulomb–Wechselwirkung ($U > 2E_p$) und für starke Elektron–Phonon–Kopplung ($E_p/\omega_0 \gg 1$) verglichen. Wie bei Bonca et al. [41] angemerkt, ist im Holstein–Hubbard–Fall das nicht exponentiell gedämpfte Austausch–Matrixelement in zweiter Ordnung Störungstheorie verantwortlich für die Bildung eines Bipolarons bei starker Elektron–Phonon–Kopplung (Prozess e2 in Abbildung 3.1). Wird hingegen die $E \otimes \beta$ –Kopplung bei Besetzung verschiedener Orbitale betrachtet, findet man für eben dieses Matrixelement exponentielle Dämpfung (Prozess e2 in Abbildung 3.5). Die Ursache liegt in der Änderung der Gitterverzerrung beim Austauschprozess. Dies führt bei Besetzung verschiedener Orbitale zu bevorzugter Bildung von freien Polaronen. Im Regime starker Kopplung erhält man für das Bipolaron–Problem bei Betrachtung des Jahn–Teller–Hubbard–Falls formal das Phasendiagramm des Holstein–Hubbard–Falls. In der Phase freier Polaronen sind Zustände mit gleicher und verschiedener orbitaler Besetzung entartet, da die Elektronen nur auf leere Gitterplätze hüpfen und somit nicht wechselwirken. Das lokale und das benachbarte Bipolaron wird von Elektronen im gleichen Orbital gebildet, da in diesem Fall die lokale Coulomb–Wechselwirkung durch den Jahn–Teller–Effekt abgesenkt wird. Das benachbarte Bipolaron ist ein Spin–Singulett–Zustand für benachbarte Elektronen. Die Hundsche Kopplung senkt die Anregungsenergie bei Doppelbesetzung verschiedener Orbitale ab. Diese Absenkung reicht im Regime starker Elektron–Phonon–Kopplung jedoch nicht aus, um das benachbarte Spin–Triplett im Vergleich zu den freien Polaronen energetisch zu begünstigen.

4. Effektiver Hamiltonoperator für viertel Füllung und $E \otimes \beta$ -Kopplung

4.1. Herleitung von H_{eff}

Um Aussagen über den Grundzustand und die energetisch niedrig liegenden Anregungen machen zu können, werden wir im folgenden einen effektiven Hamiltonoperator ableiten. H_{eff} wird den quantenmechanischen Charakter der Phononen berücksichtigen und es ergibt sich ein Spin-Orbital-Hamiltonoperator vom Kugel-Khomskii-Typ [42, 43] mit, im Vergleich zum rein elektronischen Fall, renormierten Kopplungsparametern. Vorteilhaft ist, dass die Größe des zu behandelnden Hilbertraums für das effektive Modell durch die Anzahl der elektronischen Freiheitsgrade festgelegt ist. Die phononischen Anregungen, die im $E \otimes \beta$ -JT-Modell einen unendlich dimensional Hilbertraum vorgeben, gehen in H_{eff} über die modifizierten Kopplungen ein. Für kleine Systeme lassen sich dann Aussagen über das exakte Spektrum und die Eigenzustände von H_{eff} machen.

Zur Berechnung des effektiven Hamiltonoperators projizieren wir in den Raum der Einfachbesetzung aller Gitterplätze (viertel Füllung) ohne phononische Anregungen bezüglich der durch die Lang-Firsov-Transformation hervorgerufenen verschobenen harmonischen Oszillatorzustände. Wir beschränken uns also auf den Fall repulsiver effektiver Coulomb-Wechselwirkung, impliziert durch die Forderungen $U - 2E_p > 0$ und $U_o - J + 2E_p > 0$. Unter Berücksichtigung von Hüpfprozessen, die eine Doppelbesetzung erzeugen und anschließend in den Raum der Einfachbesetzung zurückführen, findet man (Anhang E)

$$\begin{aligned}
 H_{\text{eff}} &= \sum_{\langle ij \rangle} \left\{ \alpha^+ (T_i^x T_j^x + T_i^y T_j^y) + (2\gamma - \beta^+) T_i^z T_j^z + \frac{1}{4} (2\gamma + \beta^+) \right\} \left\{ \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} \right\} \\
 &\quad + \left\{ \alpha^- (T_i^x T_j^x + T_i^y T_j^y) + \beta^- \left(T_i^z T_j^z - \frac{1}{4} \right) \right\} \left\{ \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \frac{3}{4} \right\} \\
 &= \sum_{\langle ij \rangle} J_S \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + J_T \vec{T}_i \cdot \vec{T}_j + J_{ST} (\vec{T}_i \cdot \vec{T}_j) (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \\
 &\quad + \Delta_T T_i^z T_j^z + \Delta_{ST} T_i^z T_j^z (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) + C, \tag{4.1}
 \end{aligned}$$

4. Effektiver Hamiltonoperator für viertel Füllung und $E \otimes \beta$ -Kopplung

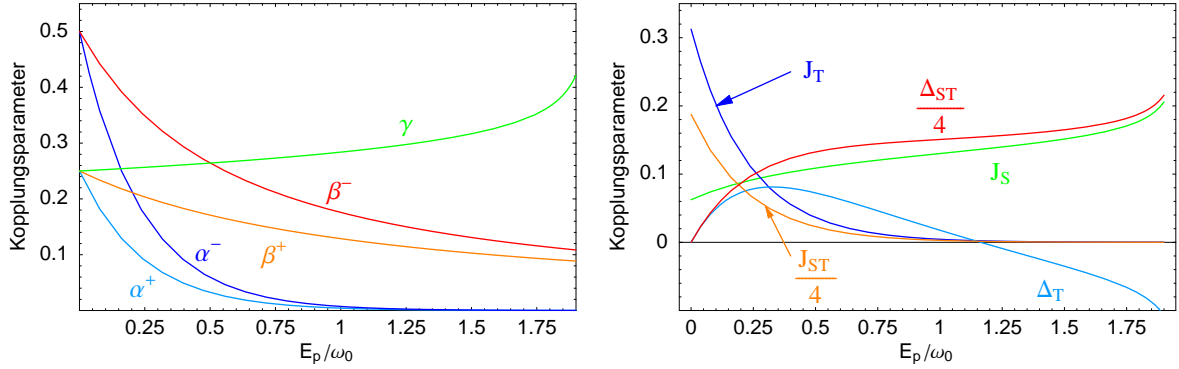


Abbildung 4.1.: Kopplungsparameter in Einheiten $2t^2/\omega_0$ als Funktion der Stabilisierungsenergie $E_p/\omega_0 = g^2$ für $U = 4\omega_0$, $U_o = 3\omega_0$ und $J = \omega_0$. Die Abbildungen zeigen die Kopplungsparameter für die unterschiedlichen Schreibweisen von H_{eff} aus Gl. (4.1).

mit den Kopplungsparametern (dargestellt in Abb. 4.1)

$$\begin{aligned} \alpha^\pm &= 2\omega_0 \tilde{t}^2 e^{-2\tilde{E}_p} \bar{\Gamma}(\tilde{U}_o \pm \tilde{J} + 2\tilde{E}_p, 2\tilde{E}_p), \\ \beta^\pm &= 2\omega_0 \tilde{t}^2 e^{-2\tilde{E}_p} \bar{\Gamma}(\tilde{U}_o \pm \tilde{J} + 2\tilde{E}_p, -2\tilde{E}_p), \quad \bar{\Gamma}(a, y) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-y)^n}{n!(n+a)}, \\ \gamma &= 2\omega_0 \tilde{t}^2 e^{-2\tilde{E}_p} \bar{\Gamma}(\tilde{U} - 2\tilde{E}_p, -2\tilde{E}_p) \quad \text{und} \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} J_S &= \frac{1}{4}(\beta^+ - \beta^- + 2\gamma) & J_T &= \frac{1}{4}(3\alpha^- - \alpha^+) \\ J_{ST} &= \alpha^- + \alpha^+ & C &= -\frac{1}{16}(3\beta^- + \beta^+ + 2\gamma) \\ \Delta_T &= \frac{3}{4}(\beta^- - \alpha^-) + \frac{1}{4}(\beta^+ + \alpha^+) - \frac{1}{2}\gamma & \Delta_{ST} &= \beta^- - \alpha^- - (\beta^+ + \alpha^+) + 2\gamma. \end{aligned}$$

Die mit \sim gekennzeichneten Größen sind in Einheiten von ω_0 angegeben, d. h. $\tilde{A} = A/\omega_0$ mit $A = t, U, U_o, J$ und E_p . α und β ohne \pm bezeichnet im folgenden die Kopplungsparameter für $J = 0$.

Im Limes starker Elektron-Phonon-Kopplung, d. h. $\tilde{E}_p \gg 1$, findet man als Abschätzung für die Kopplungsparameter

$$\alpha^\pm \approx \frac{2t^2}{U_o \pm J} e^{-4\tilde{E}_p}, \quad \beta^\pm \approx \frac{2t^2}{U_o \pm J + 4E_p}, \quad \gamma \approx \frac{2t^2}{U}. \quad (4.3)$$

Im Grenzfall Kopplung $\rightarrow 0$ geht der effektive Hamiltonoperator über in das Ergebnis von Castellani et al. [2]. Die Kopplungsparameter sind

$$\alpha^\pm \approx \beta^\pm \approx \frac{2t^2}{U_o \pm J}, \quad \gamma \approx \frac{2t^2}{U}. \quad (4.4)$$

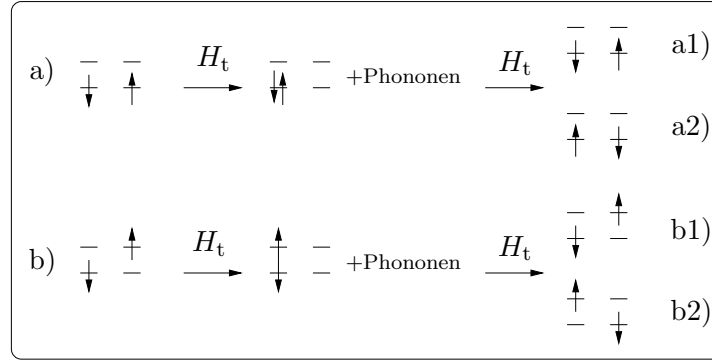


Abbildung 4.2.: Hüpfp Prozesse zweiter Ordnung bei viertel Füllung

Die Anisotropie bezüglich der orbitalen Freiheitsgrade hat folgenden Hintergrund. Während Prozesse im gleichen Orbital zum gleichen Beitrag führen ($\propto \gamma$), egal ob Spinaustausch stattfindet oder nicht (Abb. 4.2 a1 und a2), unterscheiden sich die Beiträge hervorgerufen durch orbitaler Austausch ($\propto \alpha$, Abb. 4.2 b2) und dem Prozess ohne Austausch ($\propto \beta$, Abb. 4.2 b1). Dies führt zu Isotropie im Spin und neuer Anisotropie im Orbital. Neu ist in dem Sinne zu verstehen, dass sie nicht durch die Hundsche Kopplung oder durch verschiedenen Hoppingraten wie in [2], sondern durch die Elektron–Phonon–Wechselwirkung hervorgerufen wird. Die zugrunde liegenden Hüpfp Prozesse in Abb. 4.2 sind uns bereits als die mit e) markierten Prozesse aus dem Bipolaron–Problem in Kapitel 3 bekannt.

4.2. Symmetriebetrachtungen für H_{eff}

Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, werden wir zeigen, dass die elektronischen Symmetrien von H und H_{eff} übereinstimmen. Außerdem werden wir die resultierenden Erhaltungsgrößen später verwenden, um den Hilbertraum zu zerlegen. Die Tabelle 4.1 zeigt eine Zusammenfassung der elektronischen Symmetrien des effektiven Hamiltonoperators analog zur Tabelle 2.1 in Abschnitt 2.1.

Die zugehörige Symmetrie ergibt sich aus folgender Überlegung. In den Fällen 1 ($U = U_o$ und $J = g = 0$) und 2 ($U = U_o + J$ und $g = 0$) hat H_{eff} die Gestalt

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\langle ij \rangle} K \left(\vec{T}_i \cdot \vec{T}_j - \frac{1}{4} \right) \left(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \frac{3}{4} \right) + L \left(\vec{T}_i \cdot \vec{T}_j + \frac{3}{4} \right) \left(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} \right) \quad (4.5)$$

mit $K = L = \frac{2t^2}{U}$ im Fall 1 und $K = \frac{2t^2}{U - 2J}$ und $L = \frac{2t^2}{U}$ im Fall 2.

Im Fall 1 kann der Hamiltonoperator weiter umgeformt werden [35, 44] und es ergibt

sich

$$\begin{aligned}
 H_{\text{eff}}^{SU(4)} + K\mathcal{N} &= 2K \sum_{\langle \mathbf{ij} \rangle} \left(\vec{T}_{\mathbf{i}} \cdot \vec{T}_{\mathbf{j}} + \frac{1}{4} \right) \left(\vec{S}_{\mathbf{i}} \cdot \vec{S}_{\mathbf{j}} + \frac{1}{4} \right) \\
 &= \frac{K}{2} \sum_{\langle \mathbf{ij} \rangle} \sum_{\gamma\gamma'\sigma\sigma'} c_{\mathbf{i}\gamma\sigma}^+ c_{\mathbf{i}\gamma'\sigma'} c_{\mathbf{j}\gamma'\sigma'}^+ c_{\mathbf{j}\gamma\sigma} = \frac{K}{2} \sum_{\langle \mathbf{ij} \rangle} \sum_{m,n} S_m^m(\mathbf{i}) S_n^m(\mathbf{j}) .
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

\mathcal{N} ist die Anzahl der Gitterplätze. H_{eff} aus Gl. (4.6) besitzt globale $SU(4)$ -Symmetrie [35, 45, 46]. Dies wird klar bei Betrachtung der Operatoren S_n^m , die bereits in Abschnitt 2.1 verwendet wurden. Mit Hilfe der Kommutatorrelation Gl. (2.19) findet man

$$[H_{\text{eff}}, \sum_{\mathbf{i}} S_m^m(\mathbf{i})]_- = 0 . \tag{4.7}$$

Da Spin-, Pseudospin- und Π -Operatoren aus Abschnitt 2.1 Linearkombinationen der S_n^m sind (siehe Appendix B), können die globalen Operatoren als Generatoren der $SU(4)$ verwendet werden.

Bemerkenswert ist, dass das durch Gl. (4.6) gegebene Modell als Bestandteil der Modelle mit $SU(N)$ -Symmetrie ($N \geq 2$) in einer Dimension integrabel ist und mit dem Bethe-Ansatz gelöst werden kann [47]. Es ergibt sich ein gekoppeltes Gleichungssystem. Direkt berechnet werden kann z. B. die Grundzustandsenergie im thermodynamischen Limes in Abhängigkeit von N . Weiterhin kann der Nachweis geführt werden, dass es sich beim Grundzustand im thermodynamischen Limes [34] bzw. falls die Anzahl der Gitterplätze dem Vielfachen von vier entspricht [46], um ein $SU(4)$ -Singulett handelt. Für vier Gitterplätze lässt sich dieser Zustand als

$$|SU(4)\rangle = \frac{1}{\sqrt{24}} \sum_{\{ijkl\}} c_{i\theta\uparrow}^+ c_{j\theta\downarrow}^+ c_{k\epsilon\uparrow}^+ c_{l\epsilon\downarrow}^+ |0\rangle \tag{4.8}$$

schreiben [32, 35], wobei die Summe über alle Permutationen der vier Gitterplätze läuft.

Bestätigt wird dies auch vom Verhalten der Korrelationsfunktionen für Spin und Orbital. Diese müssen aufgrund der Vertauschbarkeit von Spin- und Orbital-Anteil im Hamiltonoperator identisch sein. Sie zeigen Oszillationen mit einer Periode von vier als Funktion des Gitterplatzes [46]. Für den Strukturfaktor erhält man eine Spitze beim Impuls $q = \frac{\pi}{2}$, die umso stärker hervortritt, je größer das System ist. Analog ergibt sich in der Dispersion für diesen q -Wert eine Aufweichung bis hin zu 0 im thermodynamischen Limes. Onishi und Hotta [32] fanden für das $SU(4)$ -Zwei-Band-Hubbard-Modell (siehe Abschnitt 2.1) ebenfalls dieses Verhalten des Strukturfaktors. Weiterhin untersuchten sie den Einfluss der Hundschen Kopplung und somit Symmetriebrechung. Sie fanden, dass J zu einer Verschiebung der Position des Peaks der orbitalen Korrelationsfunktion zu $q = \pi$ führt. Erläutert werden ihre Ergebnisse anhand einer Variation der Gewichte der 24 Zustände im $SU(4)$ -Singulett für vier Gitterplätze.

Sutherland [47] fand für die energetisch niedrig liegenden Anregungen $N - 1$ Zweige für das $SU(N)$ -Modell mit linearem Verhalten für kleine k -Werte. Die drei Anregungs-zweige für das $SU(4)$ -Modell weisen somit keine Bandlücke auf. Mit Hilfe der fundamentalen Darstellungen der $SU(4)$ [36] können jeweils vierfach entartete Spin- bzw. orbitale Anregungen und eine sechsfach entartete gemischte Anregung klassifiziert werden [34]. Eine Analyse des Spektrums für endliche Systeme wurde von Yamashita et al. [46] mit der Dichtematrix-Renormierungsgruppe und exakter Diagonalisierung durchgeführt und anhand von Young Tableaux verdeutlicht.

Thermodynamische Eigenschaften wurden z. B. von Frischmuth et al. [48] unter Verwendung eines Quanten-Monte Carlo-Algorithmus analysiert. Mittels numerischer Lösung der Bethe-Gleichungen untersuchten Gu et al. [49, 50] magnetische Eigenschaften durch Einführung eines verallgemeinerten Zeeman-Terms. Dessen Einfluss und die zugehörige Symmetriebrechung wurden unter Berücksichtigung der Landé-Faktoren für Spin-, orbitale und gekoppelte Freiheitsgrade analysiert.

Der Hamiltonoperator mit $SU(4)$ -Symmetrie wurde auch in höheren Dimensionen untersucht. Für das Quadratgitter wurde basierend auf einer Molekularfeld-Rechnung ein *flavour disordered state* (*flavour* bezeichnet Spin- und orbitale Freiheitsgrade) ohne langreichweitige Ordnung vorgeschlagen [35]. Durch Vergleich von Zuständen mit lang- und kurzreichweitiger Ordnung wurde auch für das Dreiecksgitter ein ungeordneter Zustand als Grundzustand angegeben. Gebildet wird dieser Zustand durch Plaquetten bestehend aus $SU(4)$ -Singulets. Weitere Untersuchungen bezüglich der Formation von Plaquetten auf diesen beiden Gittern wurden mit Hilfe der Molekularfeld-Theorie von Mishra et al. [51] durchgeführt. Untersuchungen für kleine Cluster haben diese Ergebnisse bestätigt [52, 53]. Penc et al. [53] konnten außerdem zeigen, dass eine ausreichend starke übernächste-Nachbarn-Wechselwirkung eine langreichweitige Ordnung auf dem Dreiecksgitter hervorruft.

Setzt man nun $U = U_o + J$ und $g = 0$ ($K \neq L$ in Gl. (4.5)), stellt H_{eff} aus Gl. (4.5) einen Spezialfall des in einer Dimension vielfach untersuchten allgemeineren $SU(2) \times SU(2)$ -Spin-Orbital-Modells dar. Die sechs Generatoren sind $\sum_i S_i^\lambda$ und $\sum_i T_i^\lambda$ mit $\lambda = x, y, z$. Der Hamiltonoperator hat die Form

$$H_{\text{eff}}^{SU(2) \times SU(2)} = \sum_{\langle ij \rangle} \left(\vec{T}_i \cdot \vec{T}_j + x \right) \left(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + y \right). \quad (4.9)$$

Dieser Hamiltonoperator ist allgemeiner als der vorliegende Fall, beschrieben durch Gl. (4.5). Setzt man die Energieskala $K + L \equiv 1$ und addiert zu jedem Summanden von H_{eff} den Beitrag $-xy - \frac{3}{16}$, identifiziert man

$$x = \frac{3K - L}{4(K + L)} \quad \text{und} \quad y = \frac{3L - K}{4(K + L)} \quad \Rightarrow \quad x + y = \frac{1}{2}. \quad (4.10)$$

Man betrachtet also nur eine Strecke im xy -Phasendiagramm. Den Startpunkt liefert

der $SU(4)$ -Punkt für $J = 0$ ($x = y = \frac{1}{4}$). Strebt J dem Wert $\frac{U}{2}$ zu (maximaler Wert für J , wegen $U - 2J = U_o - J > 0$) ergibt sich $(x, y) = (\frac{3}{4}, -\frac{1}{4})$.

Für das in Gl. (4.9) gegebene Modell wurde in einer Dimension ein reichhaltiges Phasendiagramm bei Variation der Parameter x und y gefunden [54–59]. Zusätzlich zur $SU(2) \times SU(2)$ -Symmetrie besitzt dieses Modell eine Z_2 -Symmetrie für $x = y$. Diese rührt von der Vertauschbarkeit von Spin- und orbitalen Freiheitsgraden her. Auf dieser Linie liegt auch der $SU(4)$ -Punkt. Daneben existieren vier weitere Punkte mit einer exakten Lösung für den Grundzustand in einer Dimension. Sie sind quadratisch um den $SU(4)$ -Punkt angeordnet. Für $(x, y) = (\frac{3}{4}, -\frac{1}{4})$ (bzw. $(x, y) = (-\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$) ergibt sich für den Grundzustand ein Produktzustand gebildet aus ferromagnetischem (bzw. -orbitalem) Anteil und der Bethe-Lösung für den Spin- $\frac{1}{2}$ -Antiferromagnet bezogen auf das Orbital (bzw. den Spin) [45]. Am ferromagnetischen Punkt $(x, y) = (-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4})$ kann die Grundzustandsenergie und die Bandlücke durch Abbildung auf ein XXZ-Heisenberg-Modell [60] berechnet werden. Der Grundzustand ist unendlich oft entartet [58, 60]. Des weiteren existiert ein Punkt im Phasendiagramm, der durch benachbarte dimerisierte Singulets in Spin und Orbital, die jeweils gegeneinander verschoben sind [61, 62], charakterisiert ist. Dieser Zustand ist zweifach entartet und durch $(x, y) = (\frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ gekennzeichnet.

$x, y < -\frac{1}{4}$ resultiert in einem ferromagnetischen (FM) und ferroorbitalen (FO) Grundzustand. Angrenzend ergeben sich eine FM Phase mit antiferroorbitaler (AFO) Ordnung für steigende Werte von x und analog eine FO Phase mit antiferromagnetischer (AFM) Ordnung für Erhöhung der y -Werte. Zwischen diesen beiden Phasen wurde ein weiterer Bereich ohne Bandlücke gefunden, der die Z_2 -Linie im Bereich x, y zwischen $\pm\frac{1}{4}$ enthält. Größere positive Werte von x und y führen zu einer Phase mit Bandlücke und spontaner Dimerisierung.

Die genaue Struktur des Phasendiagramms, insbesondere im Bereich um den $SU(4)$ -Punkt, ist noch nicht abschließend geklärt und, ebenso wie das Anregungsspektrum, Gegenstand aktueller Forschung. Die für unseren Parameterbereich relevante Strecke zeigt nach diesen Erkenntnissen für wachsende Hundsche Kopplung einen Trend zu AFO/FM Ordnung. Bemerkenswert ist, dass das isotrope Modell Gl. (4.9) in einer Dimension auch als Spinleiter mit zwei verschiedenen Spinsorten auf je einer Strebe der Leiter (in unserem Fall Spin und Pseudospin) betrachtet werden kann [63–65]. Um die Analogie zum Spin-Orbital-Modell herzustellen, wird Wechselwirkung auf den Holmen und Ring-Austausch, aber keine Wechselwirkung auf den Sprossen der Leiter angenommen.

Bezieht man nun für $g = 0$ die Hundsche Kopplung J ohne die Bedingung $U = U_o + J$ oder die Elektron-Phonon-Kopplung nichtadiabatisch mit ein, ergibt sich ein anisotroper Beitrag im Orbital. Diesen Beitrag findet man im allgemeinen auch für die Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung im adiabatischen Grenzfall. Die $SU(2)_{\text{Spin}}$ -Symmetrie bleibt in diesen Fällen erhalten, während die $SU(2)_{\text{Orbital}}$ zu $U(1)$ mit dem Generator $\sum_i T_i^z$ reduziert wird. Während jedoch ohne oder bei adiabatischer Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Kopplung durch geeignete Parameterwahl eine höhere Symmetrie hergestellt werden kann, ist dies bei quantenmechanischer Berücksichtigung

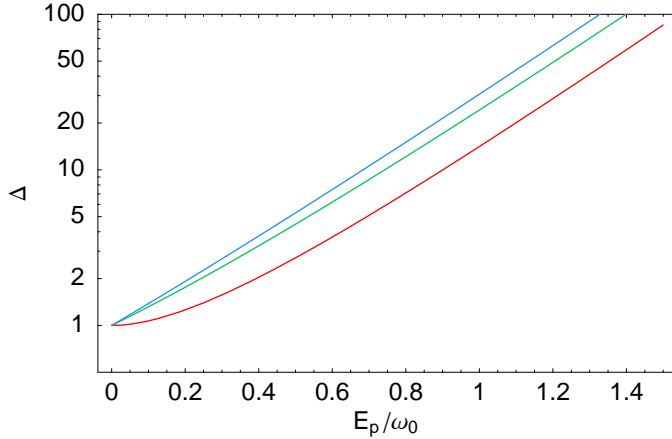


Abbildung 4.3.: Dimensionsloser Anisotropie-Parameter $\Delta = \beta/\alpha$ mit logarithmischer Skala für den Fall spinloser Fermionen mit $U_o/\omega_0 = 0, 2, 4$ (rot, grün, blau).

der Phononen nicht mehr möglich. Wir werden diesen Punkt und die Symmetrie für die Grenzfälle $g = 0$ und $J = 0$ später noch genauer diskutieren (siehe Abschnitt 4.3).

4.3. Grenzfälle für H_{eff}

4.3.1. Ferroorbitaler (FO) Fall

Bei Besetzung von nur einem Orbital sind die für den orbitalen Austausch verantwortlichen Terme $T_i^x T_j^x + T_i^y T_j^y$ zu streichen und $T_i^z T_j^z$ ergibt $\frac{1}{4}$. Bezüglich der lokalen Wechselwirkungen sind nur noch U und g relevant und man findet in diesem Grenzfall das Heisenberg-Modell

$$H_{\text{eff}}^{\text{FO}} = \gamma \sum_{\langle ij \rangle} \left(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} \right). \quad (4.11)$$

Ohne Elektron-Phonon-Wechselwirkung ergibt sich also der bekannte Grenzfall für $t \ll U$ des Hubbard-Modells ($\gamma = \frac{2t^2}{U}$). Auch dieses Modell kann in einer Dimension gelöst werden und wie beim $SU(4)$ -Modell ergibt sich als Grundzustand ein Singulett. Eine auf dem Ansatz von Bethe basierende Lösungsskizze ist bei Fradkin [29] zu finden. Da es sich bei Gl. (4.11) um ein $SU(2)$ -Modell handelt, fällt es in die Klasse der von Sutherland [47] gelösten Modelle.

4.3.2. Spinlose Fermionen (Ferromagnetischer (FM) Fall)

Bei der Betrachtung spinloser Fermionen ist die Hundsche Kopplung nicht sinnvoll und die relevanten Parameter sind durch U_o und g gegeben. In diesem Fall reproduziert man das anisotrope Heisenberg-Modell (XXZ-Modell) im Pseudospin [66]

$$H_{\text{eff}}^{\text{FM}} = \sum_{\langle ij \rangle} \left[\alpha (T_i^x T_j^x + T_i^y T_j^y) + \beta \left(T_i^z T_j^z - \frac{1}{4} \right) \right]. \quad (4.12)$$

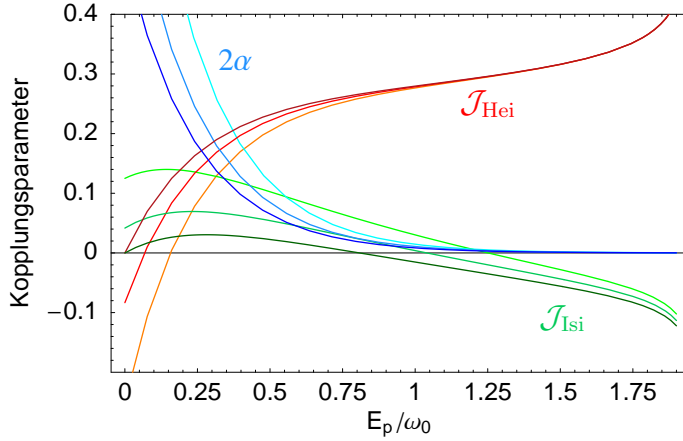


Abbildung 4.4.: Kopplungsparameter \mathcal{J}_{Hei} , \mathcal{J}_{Isi} und 2α in Einheiten von $2t^2/\omega_0$ für $J = 0$ und $U/\omega_0 = 4$ mit $U_o/\omega_0 = 2, 3, 4$ (Farbverlauf von hell nach dunkel). Im $SU(4)$ -Fall, d. h. $U = U_o$ und $g = 0$, gilt $\mathcal{J}_{\text{Hei}} = \mathcal{J}_{\text{Isi}} = 0$.

Auch dieses Modell kann durch Abbildung auf ein Acht-Vertex-Modell [67] oder mit Hilfe des Bethe-Ansatzes [68–70] in einer Dimension gelöst werden. Bemerkenswert ist, dass die Anisotropie für $g = 0$ und bei adiabatischer Behandlung des Problems verschwindet. Der Anisotropie-Parameter $\Delta = \beta/\alpha > 1$ stellt somit einen Effekt der quantenmechanischen Behandlung der Phononen für das Jahn-Teller-Problem dar. Δ steigt exponentiell mit steigender Elektron-Phonon-Kopplung und der Charakter des Modells verschiebt sich von Heisenberg- zu Ising-artig. Dieses Verhalten ist in Abb. 4.3 für verschiedene Werte von U_o gezeigt. Im Fall spinloser Fermionen führt daher die Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen zu bevorzugt antiferroorbitaler Ordnung. Die lokale Coulomb-Abstoßung in verschiedenen Orbitalen U_o erhöht nur die Anregungsenergie, hat also keine qualitative Auswirkung auf die Kopplungsparameter. Das Hüpfen der Elektronen bewirkt also einen kooperativen Effekt bezüglich der Verzerrungskonfiguration, ähnlich dem kooperativen Jahn-Teller-Effekt, der durch die Kopplung zweier benachbarter Auslenkungen beschrieben wird.

4.3.3. Hundsche Kopplung $J = 0$

Verschwindende Hundsche Kopplung bedeutet für die Kopplungsparameter $\alpha^+ = \alpha^- = \alpha$ und $\beta^+ = \beta^- = \beta$. Wir haben in Abschnitt 2.1 gesehen, dass in diesem Fall der Hamiltonoperator $U(1)_{\text{Orb}} \times SU(2)_\theta \times SU(2)_\epsilon$ -Symmetrie besitzt. Das dies auch für den effektive Hamiltonoperator der Fall ist, zeigt die Umformung

$$\begin{aligned}
 H_{\text{eff}}^{J=0} &= \sum_{\langle \mathbf{ij} \rangle} \left\{ 2\alpha \left(\vec{T}_{\mathbf{i}} \cdot \vec{T}_{\mathbf{j}} + \frac{1}{4} \right) \left(\vec{S}_{\mathbf{i}} \cdot \vec{S}_{\mathbf{j}} + \frac{1}{4} \right) + 2(\gamma - \alpha) \left(T_{\mathbf{i}}^z T_{\mathbf{j}}^z + \frac{1}{4} \right) \left(\vec{S}_{\mathbf{i}} \cdot \vec{S}_{\mathbf{j}} + \frac{1}{4} \right) \right. \\
 &\quad \left. - (\gamma - \beta) T_{\mathbf{i}}^z T_{\mathbf{j}}^z - \frac{1}{4}(\gamma + \beta) \right\} \\
 &= H^{SU(4)} + \sum_{\langle \mathbf{ij} \rangle} \left\{ \mathcal{J}_{\text{Hei}} \sum_{\gamma} \vec{S}_{\mathbf{i}\gamma} \cdot \vec{S}_{\mathbf{j}\gamma} + \mathcal{J}_{\text{Isi}} T_{\mathbf{i}}^z T_{\mathbf{j}}^z + c \right\}. \quad (4.13)
 \end{aligned}$$

Der erste Beitrag mit der Kopplung 2α ist $SU(4)$ -invariant, wie bereits an Gl. (4.6) diskutiert. Die verbleibenden Parameter sind bestimmt durch $\mathcal{J}_{\text{Hei}} = \gamma - \alpha$, $\mathcal{J}_{\text{Isi}} = -\frac{1}{2}(\gamma - 2\beta + \alpha)$ und $c = -\frac{1}{8}(\gamma + 2\beta + \alpha)$. Hier wurde verwendet, dass bei viertel Füllung die Zweiteilchen-Operatoren $T_i^z S_i^\lambda$ durch $\frac{1}{2}\Pi_i^{z\lambda}$ ersetzt werden dürfen. Diese wiederum sind mit den Spinoperatoren der einzelnen Orbitale verknüpft (wie in Anhang B gezeigt und in Abschnitt 2.1 erläutert). Somit ist es analog zum mikroskopischen Modell gelungen, H_{eff} durch die Generatoren der Gruppe $U(1)_{\text{Orb}} \times SU(2)_\theta \times SU(2)_\epsilon$ auszudrücken.

In Abb. 4.4 sind die zugehörigen Kopplungsparameter gezeigt. An dieser Formulierung des Hamiltonoperators kann die bevorzugte Spin- und Orbital-Konfiguration diskutiert werden. Von der Lösung im eindimensionalen Fall wissen wir, dass der Grundzustand ein $SU(4)$ -Singulett darstellt, also Singulett-Formation in Spin und Orbital. Dieser Beitrag wird jedoch exponentiell mit der Stabilisierungsenergie E_p unterdrückt. Der Kopplungsparameter der beiden Heisenberg-Modelle für die Spinfreiheitsgrade in jedem Band wechselt das Vorzeichen, falls $U_o < U$. Man erhält im Limes schwacher Kopplung bevorzugt FM Ordnung. Steigende Kopplung bewirkt Singulett-Formation. Der letzte Beitrag, ein Ising-Modell im Orbital, führt mit steigender Elektron-Phonon-Kopplung von AFO zu FO Ordnung. In diesem Regime erwartet man demnach für den Grundzustand AFM/FO Ordnung. Die Hundsche Kopplung bevorzugt FM Ordnung und steht somit in Konkurrenz zur Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

4.3.4. Elektron-Phonon-Kopplung $g = 0$

Ohne Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Kopplung wurden bereits vielfach effektive Modelle abgeleitet, vgl. z. B. [2, 25, 45, 46, 71, 72]. Man findet mit Gl. (4.4)

$$H_{\text{eff}}^{g=0} = \frac{2t^2}{U_o - J} \sum_{\langle ij \rangle} \left(\vec{T}_i \cdot \vec{T}_j - \frac{1}{4} \right) \left(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \frac{3}{4} \right) + \frac{4t^2}{U} \sum_{\langle ij \rangle} \left(T_i^z T_j^z + \frac{1}{4} \right) \left(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} \right) + \frac{2t^2}{U_o + J} \sum_{\langle ij \rangle} \left(\vec{T}_i \cdot \vec{T}_j + \frac{1}{4} - 2T_i^z T_j^z \right) \left(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} \right). \quad (4.14)$$

Castellani et al. [2] verwenden allerdings die Bedingungen $U = U_o + J + I$ und $I = J$. Beim Vergleich muss dies berücksichtigt werden [73].

Die Symmetriebrechung kann abermals analysiert werden, indem man $H_{\text{eff}}^{g=0}$ durch Generatoren der zugehörigen Symmetriegruppe $U(1)_{\text{Orb}} \times SU(2)_{\text{Spin}}$ ausdrückt. Man findet

$$H_{\text{eff}}^{g=0} = H^{SU(4)} + \sum_{\langle ij \rangle} \left\{ \mathcal{J}_{SU(2)} \left(\vec{T}_i \cdot \vec{T}_j - \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \right) + \mathcal{J}_z \left(T_i^z T_j^z + \frac{1}{4} \right) \left(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} \right) - c' \right\} \quad (4.15)$$

mit $\mathcal{J}_{SU(2)} = \frac{2t^2 J}{U_o^2 - J^2}$, $\mathcal{J}_z = \frac{4t^2}{U} - \frac{4t^2}{U_o + J}$ und $c' = \frac{t^2 U_o}{U_o^2 - J^2}$. Der erste Beitrag ist $SU(4)$ -invariant mit der Kopplung $4c'$. Die Produkte aus Spin- und Pseudospin-Vektoren brechen diese Symmetrie zu $SU(2)_{\text{Orb}} \times SU(2)_{\text{Spin}}$. Der letzte Term reduziert die Symmetrie

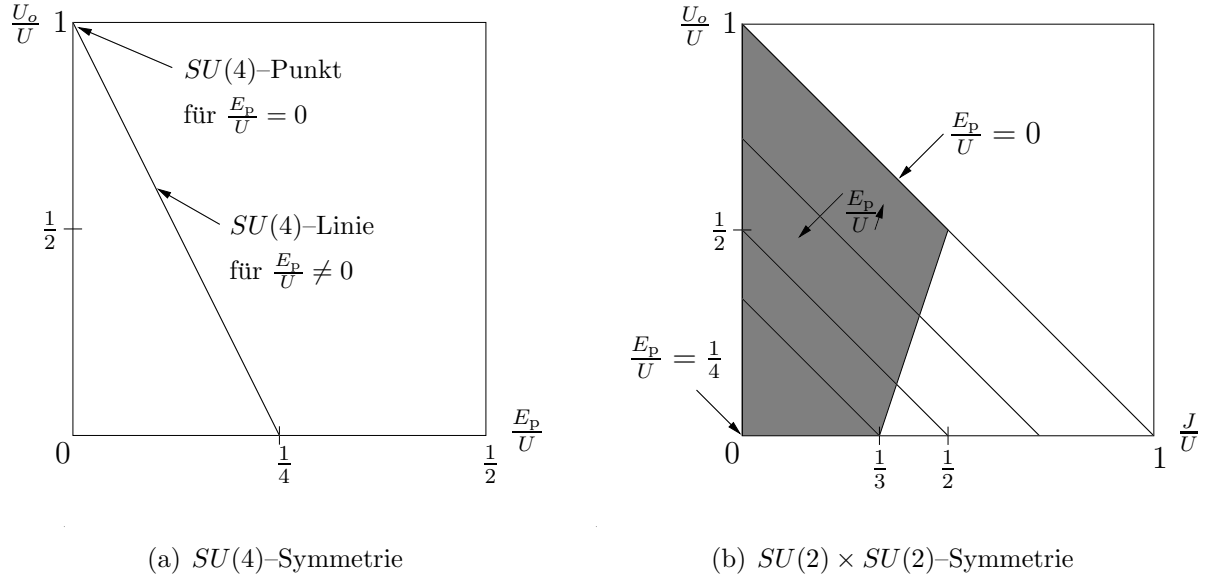


Abbildung 4.5.: Symmetrie im adiabatischen Limes: (a) Gezeigt sind die möglichen Werte für $SU(4)$ -Symmetrie gegeben durch $E_p = \frac{1}{4}(U - U_o)$ und $J = 0$. (b) Der graue Parameterbereich zeigt die erlaubten Werte von $\frac{U_o}{U}$ und $\frac{J}{U}$, in welchem $SU(2) \times SU(2)$ -Symmetrie möglich ist, ohne die Bedingungen $E_p > 0$ und $U_o - J + 2E_p > 0$ zu verletzen. Die Geraden erfüllen die $SU(2) \times SU(2)$ -Bedingung $E_p = \frac{1}{4}(U - U_o - J)$ für konstante Werte von $\frac{E_p}{U}$.

auf $U(1)_{\text{Orb}} \times SU(2)_{\text{Spin}}$ und verschwindet für $U = U_o + J$. Gilt neben $g = 0$ auch $J = 0$, können wir das Ergebnis aus Gl. (4.13) des vorangegangenen Abschnitts verwenden. Es handelt sich dann um den Spezialfall $0 \leq \mathcal{J}_{\text{Hei}} = -2\mathcal{J}_{\text{Isi}}$.

4.3.5. Adiabatischer Limes

Die Kopplungsparameter des adiabatischen Limes sind in Tabelle 4.1 angegeben. Wie in Abschnitt 2.1 diskutiert, ergeben sich renormierte Coulomb-Wechselwirkungen U^{eff} und U_o^{eff} .

Man erkennt, dass für $J = 0$ und $E_p = \frac{1}{4}(U - U_o)$ ein zusätzlicher $SU(4)$ -Punkt existiert. Dieses Verhalten im Parameterraum ist in Abb. 4.5(a) gezeigt. Für diesen Wert sind die sechs Anregungsenergien des ursprünglichen Modells $U - 2E_p$ und $U_o + 2E_p$ entartet und der Ausgangspunkt ist ein $SU(4)$ -symmetrisches Modell (vgl. Abb. 2.1). Der effektive Hamiltonoperator hat die Form aus Gl. (4.6) mit

$$K = \alpha = \beta = \gamma = \frac{4t^2}{U + U_o} = \frac{2t^2}{U - 2E_p} = \frac{2t^2}{U_o + 2E_p}. \quad (4.16)$$

Einschalten der Hundschen Kopplung bricht die $SU(4)$ zu $SU(2) \times SU(2)$, wenn die Bedingung $E_p = \frac{1}{4}(U - U_o - J)$ erfüllt ist. Dies bedeutet wieder Entartung der Anregungsenergien $U - 2E_p$ und $U_o + J + 2E_p$. Für H_{eff} ergibt sich die Gestalt aus Gl. (4.5)

mit

$$K = \alpha^- = \beta^- = \frac{4t^2}{U + U_o - 3J} \quad \text{und} \quad L = \alpha^+ = \beta^+ = \gamma = \frac{4t^2}{U + U_o + J} . \quad (4.17)$$

Hierfür müssen die Parameter allerdings so gewählt werden, dass die Anregungsenergie $U_o - J + 2E_p$ und die Stabilisierungsenergie E_p selbst positiv sind. Dies führt auf einen eingeschränkten Parameterbereich, dargestellt in Abb. 4.5(b) und beschrieben durch

$$\frac{U_o}{U} > 3 \frac{J}{U} - 1 \quad \text{und} \quad \frac{U_o}{U} + \frac{J}{U} < 1 . \quad (4.18)$$

Diese Symmetrien können bei Betrachtung des allgemeinen effektiven Modells für $g \neq 0$ nicht reproduziert werden, da immer $\alpha < \beta$ gilt.

4.4. Zusammenfassung

Wir haben ein effektives Modell abgeleitet, dass zum einen die lokale Coulomb–Wechselwirkung und die Hundsche Kopplung und zum anderen die $E \otimes \beta$ –Jahn–Teller–Kopplung berücksichtigt. Bekannt ist, dass das Hüpfen exponentiell mit der Stabilisierungsenergie E_p renormiert wird. Nimmt man die phononischen Anregungen mit, ergibt sich für die Hüpfprozesse ohne Änderung der Gitterkonfiguration eine Kompensation dieses exponentiellen Beitrags. Man findet algebraisches Verhalten mit E_p . Die zugehörigen Kopplungsparameter sind γ und β^\pm . Dieser Effekt ist uns bereits aus dem Bipolaron–Problem bekannt. Exponentiellen Abfall erfahren im effektiven Modell bei viertel Füllung somit nur die Beiträge mit orbitalem Austausch, repräsentiert durch α^\pm . Diese Anisotropie im orbitalen Freiheitsgrad resultiert in einem anisotropen Spin–Orbital–Modell im orbitalen Sektor, d. h. XXZ–Charakter für das Orbital und isotropes Heisenberg–Modell für den Spin–Index. Im Grenzfall starker Elektron–Phonon–Wechselwirkung dominiert der Ising–artige Anteil im orbitalen Beitrag. Es sei hier nochmals angemerkt, dass dieses spezielle Verhalten der Unterdrückung des XX–Beitrags auf den Quantencharakter der Phononen und die Jahn–Teller–Kopplung zurückzuführen ist. Zur besseren Einschätzung des abgeleiteten Modells und der durch die verschiedenen Wechselwirkungen induzierten Symmetriebrechung haben wir die Grenzfälle des Modells betrachtet. Die Eigenschaften wurden diskutiert und die Symmetrien mit denen des Ausgangsmodells verglichen. Bemerkenswert ist, dass im adiabatischen Grenzfall analog zum Fall $g = 0$ durch geeignete Parameterwahl die $SU(4)$ – bzw. $SU(2) \times SU(2)$ –Symmetrie wieder hergestellt werden kann. Dies ist bei quantenmechanischer Behandlung der Phononen nicht mehr möglich und man findet im orbitalen Sektor immer Symmetriebrechung $SU(2) \searrow U(1)$.

4. Effektiver Hamiltonoperator für viertel Füllung und $E \otimes \beta$ -Kopplung

Fall	Parameter	Kopplung	Symmetrie
1	$U = U_o$ und $J, g = 0$	$\alpha^+ = \alpha^- = \beta^+ = \beta^- = \gamma = \frac{2t^2}{U}$	$SU(4)$
	adia. $E_p = \frac{1}{4}(U - U_o)$ $J = 0$	$\alpha^+ = \alpha^- = \beta^+ = \beta^- = \gamma$ $= \frac{4t^2}{U + U_o}$	
2	U, U_o und g beliebig $J = 0$	$\alpha^+ = \alpha^-, \beta^+ = \beta^-, \gamma$ beschrieben durch $\bar{\Gamma}$	$U(1)_{\text{Orb}} \times$ $SU(2)_\theta \times SU(2)_\epsilon$
3	$U = U_o + J$ und $g = 0$	$\alpha^+ = \beta^+ = \gamma = \frac{2t^2}{U}$ und $\alpha^- = \beta^- = \frac{2t^2}{U - 2J}$	$SU(2)_{\text{Orb}} \times$ $SU(2)_{\text{Spin}}$
	adia. $E_p = \frac{1}{4}(U - U_o - J)$	$\alpha^+ = \beta^+ = \gamma = \frac{4t^2}{U + U_o + J}$ und $\alpha^- = \beta^- = \frac{4t^2}{U + U_o - 3J}$	
4	adiabatisch	$\alpha^+ = \beta^+ = \frac{2t^2}{U_o + J + 2E_p},$ $\alpha^- = \beta^- = \frac{2t^2}{U_o - J + 2E_p}$ und $\gamma = \frac{2t^2}{U - 2E_p}$	$U(1)_{\text{Orb}} \times$ $SU(2)_{\text{Spin}}$
	U, U_o, g, J beliebig	$\alpha^+, \alpha^-, \beta^+, \beta^-, \gamma$ beschrieben durch $\bar{\Gamma}$	

Tabelle 4.1.: Elektronische Symmetrien des effektiven Hamiltonoperators Gl. (4.1).

5. Molekulare Systeme

Um Einblick in die durch H_{eff} modellierten Effekte zu bekommen, soll untersucht werden, wie sich kleine Systeme unter dem Einfluss der lokalen epW und eeW verhalten. Der dimolekulare Komplex (Dimer) zeigt mit steigender Kopplung g einen Wechsel des Grundzustands von einem Zustand mit Einfluss der Spin- und orbitalen Freiheitsgrade hin zu einem orbital-polarisierten Zustand. Dieses Verhalten deutet sich bereits bei den Abschätzungen für den Grenzfall starker Kopplung, d. h. $E_p/\omega_0 \gg 1$, gegeben in Gl. (4.3) und in den Abbildungen 4.1 und 4.4 der Kopplungsparameter durch Dominanz von γ und damit intraorbitalen Prozessen in diesem Regime an. Geht die epW gegen 0 erwartet man als Grundzustand ein Spin-Triplett und verschiedene orbitale Besetzung, da diese Konfiguration die minimale Anregungsenergie $U_o - J$ besitzt.

Experimentell interessant sind die Eigenschaften des Dimers z. B. in Hinblick auf die für LiNiO_2 diskutierten Quanten-Dimer-Modelle und *resonating valence bond* Zustände. Eine ausführliche Analyse des Modells für zwei Gitterplätze im zweifach entarteten Hubbard-Modell ohne Betrachtung der epW wurde sowohl für Entartung der t_{2g} - als auch der e_g -Niveaus von Raczkowski et al. [74] durchgeführt.

In LiNiO_2 und NaNiO_2 bilden die Ni-Ionen Dreiecksgitter-Ebenen. Daher bietet der trimolekulare Komplex (\triangle) eine Möglichkeit zur Untersuchung des Grundbausteins dieses Gittertyps. Der Tetraeder (\boxtimes), gebildet aus vier Molekülen mit tetragonaler Symmetrie, eröffnet weitere Optionen. Zum einen entspricht diese Konfiguration einem Vierer-Cluster des Dreiecksgitters mit periodischen Randbedingungen. Andererseits bildet der Tetraeder selbst die Basis des Pyrochlogitters. Diese Konfiguration findet man z. B. in Spinellen. Daher bieten uns beide Konfigurationen Einblick in die interessante Physik geometrischer Frustration unter Berücksichtigung des Spins, der orbitalen Freiheitsgrade und unter Einbeziehung der phononischen Anregungen. Ein Überblick über geometrisch frustrierte Systeme wurde z. B. von Ramirez gegeben [75].

Wir werden in diesem Abschnitt eine analytische Lösung beider Konfigurationen präsentieren. Diese basiert auf der Zerlegung des Hilbertraums unter Verwendung der Erhaltungsgrößen und Ermittlung der symmetrieadaptierten Basis. Man erhält ein identisches Phasendiagramm für \triangle und \boxtimes , da das Spektrum des \triangle mit einem Faktor 2 versehen im Spektrum des \boxtimes enthalten ist. Die im Parameterraum ausgedehnteste Phase ergibt für den \boxtimes ein $SU(4)$ -Singulett, gegeben in Gl. (4.8), und ist somit nicht entartet. Dieses Singulett bildet auch den Grundzustand für $g = 0$. Zustände mit ausschließlich intraorbitalen Prozessen ($\propto \gamma$) generieren wie beim Dimer eine ferroorbitale Phase unter dem Einfluss der JT-Kopplung. Zusätzlich tritt ein neuer Bereich im Phasendiagramm

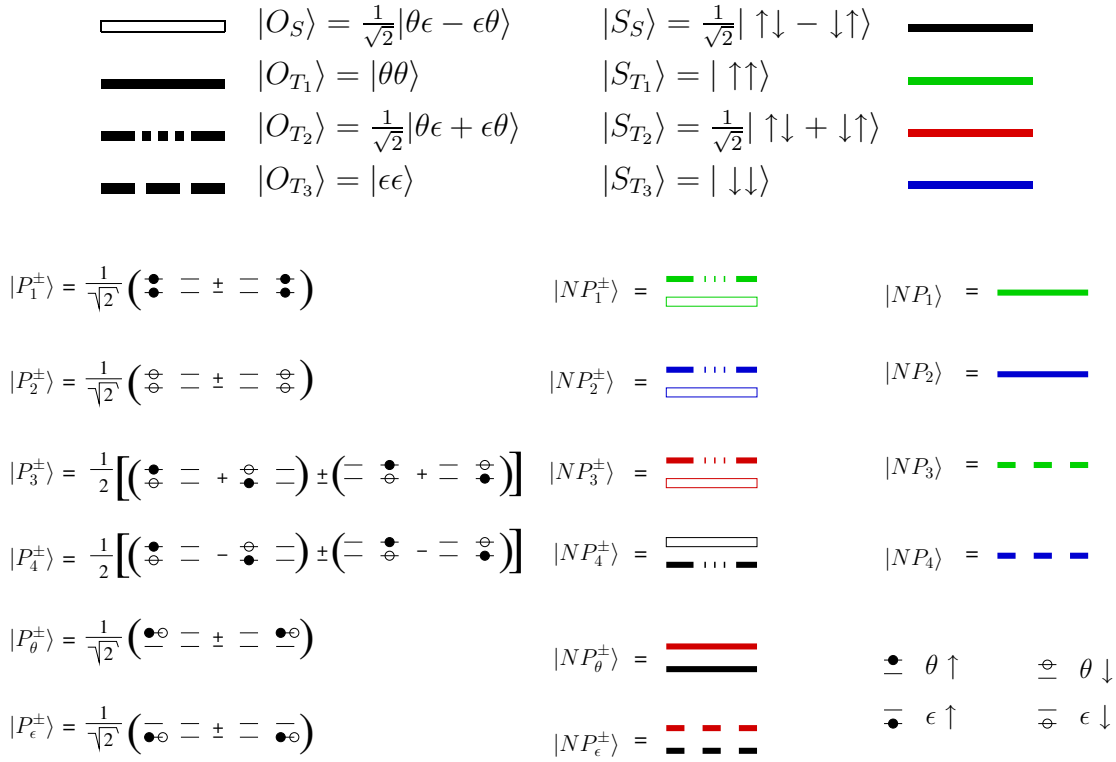


Abbildung 5.1.: Elektronische Zustände, polare $|P\rangle$ und nicht-polare $|NP\rangle$, für zwei Gitterplätze.

auf. Die zugehörigen Zustände minimieren die Energie einzig über interorbitale Prozesse ($\propto \alpha^-$ und $\propto \beta^-$). Da Hundische Kopplung und epW zur Stabilisierung dieser Phase nötig sind, wird sie durch Spin-Triplets, also ferromagnetisches Verhalten, charakterisiert.

5.1. Dimer

Untersuchen wir zunächst den einfachen Fall zweier Gitterplätze. Wir werden in diesem Kapitel sowohl das zugrunde liegende $E \otimes \beta$ -JT-Hubbard- als auch das effektive Modell auswerten und die Ergebnisse der exakten Diagonalisierung mit den Resultaten des Spin-Orbital-Modells vergleichen. In Abb. 5.1 ist das gewählte Basissystem der elektronischen Zustände, bestehend aus 16 nicht-polaren und 12 polaren Zuständen, dargestellt. Die 16 nicht-polaren Zustände ergeben sich aus vier möglichen Spinkonfigurationen (Singulett und Triplet) und analog dazu vier Orbitalkonfigurationen. Farbe und Muster kodieren somit den Zustand in Spin und Orbital. Abb. 5.2 zeigt das Spektrum für $t = J = 0$. Dieses Verhalten macht man sich schnell an \tilde{H} in Gl. (2.28) klar.

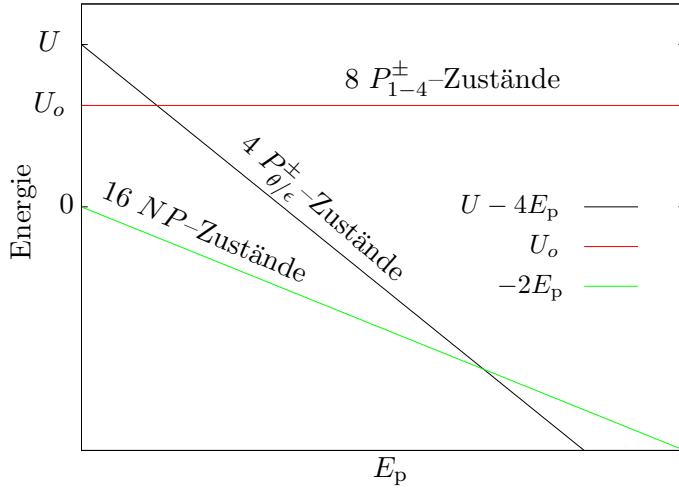


Abbildung 5.2.: Schematische Darstellung für $t = 0$ des Spektrums für das Dimer ohne die phononischen Anregungen $n\omega_0$ auf jedem Zweig und ohne Hundsche Kopplung.

Eigensystem aus exakter Diagonalisierung des Hamiltonoperators

Wir werden uns nun eine geeignete Darstellung des Hamiltonoperators verschaffen, um die Struktur der zu diagonalisierenden Matrizen möglichst einfach zu halten. Da nur orbitalerhaltendes Hüpfen zugelassen ist, zerfällt der Hamiltonoperator in einen interorbitalen Anteil $H_{\theta\epsilon}$ und einen intraorbitalen Anteil $H_{\gamma\gamma}$. Wie bereits im Kapitel 3 über die Bipolaronformation erwähnt, lässt sich der intraorbitale Beitrag formal durch zwei Holstein-Hubbard-Modelle darstellen. Beschrieben wird die elektronische Komponente dieses Teilraums durch die 12 Zustände $|P_{\theta/\epsilon}^{\pm}\rangle$, $|NP_{\theta/\epsilon}^{\pm}\rangle$ und $|NP_{1-4}\rangle$. Neben diesem intraorbitalen Anteil wird der „gemischte“ interorbitale Beitrag $H_{\theta\epsilon}$ durch die verbliebenen 16 Zustände charakterisiert.

Eine weitere Vereinfachung bietet die Möglichkeit, die phononische Bewegung des Schwerpunkts ($q = 0$ -Komponente) abzusparieren. Man erkennt dies an folgender Umformulierung des Hamiltonoperators. Durch Zerlegung in die Fourierkomponenten der Auslenkung $b_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(b_1 + b_2)$ und $b = \frac{1}{\sqrt{2}}(b_1 - b_2)$ erhält man

$$\begin{aligned}
 H = & -t \sum_{\gamma\sigma} (c_{1\gamma\sigma}^{\dagger} c_{2\gamma\sigma} + c_{2\gamma\sigma}^{\dagger} c_{1\gamma\sigma}) + U_o \sum_{i=1,2} n_{i\theta} n_{i\epsilon} + U \sum_{i=1,2} \sum_{\gamma} n_{i\gamma\uparrow} n_{i\gamma\downarrow} \\
 & + \omega_0 (b_0^{\dagger} b_0 + b^{\dagger} b) - \frac{g\omega_0}{\sqrt{2}} [(b_0^{\dagger} + b_0)(n_{\theta} - n_{\epsilon}) + (b^{\dagger} + b)(n_{1\theta} - n_{2\theta} - n_{1\epsilon} + n_{2\epsilon})].
 \end{aligned} \quad (5.1)$$

Für die Schwerpunktskoordinate des Elektron-Phonon-Anteils mit dem Index 0 handelt es sich somit um einen verschobenen harmonischen Oszillator. Dieses Problem wird mit der Transformation $\hat{U} = \exp\left(\frac{g}{\sqrt{2}}(b_0^{\dagger} - b_0)(n_{\theta} - n_{\epsilon})\right)$ gelöst. Diese kompensiert den epW-Term und liefert die Energieverschiebung $-\frac{1}{2}E_p(n_{\theta} - n_{\epsilon})^2$ mit $n_{\gamma} = n_{1\gamma} + n_{2\gamma}$. Die orbitale Differenz der Besetzungszahlen $n_{\theta} - n_{\epsilon}$ liefert für Besetzung eines Orbitals ± 2 und für Besetzung verschiedener Orbitale 0. Der Hamiltonoperator kann somit aufgespalten

werden in

$$\begin{aligned}
 H &= H_{\theta\theta} + H_{\epsilon\epsilon} + H_{\theta\epsilon} \\
 H_{\theta\theta} &= -t \sum_{\sigma} (c_{1\sigma}^+ c_{2\sigma} + \text{H. c.}) + U \sum_{i=1,2} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \omega_0 b^+ b - \frac{g\omega_0}{\sqrt{2}} (b^+ + b)(n_1 - n_2) - 2E_p \\
 H_{\epsilon\epsilon}(g) &= H_{\theta\theta}(-g) \\
 H_{\theta\epsilon} &= -t \sum_{\gamma\sigma} (c_{1\gamma\sigma}^+ c_{2\gamma\sigma} + \text{H. c.}) + U_o \sum_{i=1,2} n_{i\theta} n_{i\epsilon} \\
 &\quad + \omega_0 b^+ b - \frac{g\omega_0}{\sqrt{2}} (b^+ + b)(n_{1\theta} - n_{2\theta} - n_{1\epsilon} + n_{2\epsilon}) ,
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

wobei für die intraorbitalen Anteile auf den orbitalen Index verzichtet wird. Auch der Beitrag des neuen mit \hat{U} verschobenen harmonischen Oszillators wird weggelassen, da dieser nur das Spektrum des Oszillators liefert.

In folgender Auflistung sind die Matrixelemente für die einzelnen Beiträge des Hamiltonoperators aufgeführt

H_t	$ P_k^+\rangle$	$ NP_k^-\rangle$	H_{JT}	$ NP_k^+\rangle$	$ NP_k^-\rangle$	H_{JT}	$ P_\gamma^+\rangle$	$ P_\gamma^-\rangle$
$ P_k^+\rangle$	0	-2t	$ NP_k^+\rangle$	0	$\sqrt{2}gQ$	$ P_\gamma^+\rangle$	0	$s\sqrt{2}gQ$
$ NP_k^-\rangle$	-2t	0	$ NP_k^-\rangle$	$\sqrt{2}gQ$	0	$ P_\gamma^-\rangle$	$s\sqrt{2}gQ$	0
$k = 1, \dots, 4$ bzw. θ/ϵ			$k = 1, \dots, 4$			$s = \pm 1$ für $\gamma = \theta/\epsilon$		

mit $Q = b^+ + b$. Betrachten wir zunächst den Hilbertraum zu $H_{\theta\theta}$. Für $g = 0$ kann die Matrixdarstellung von $H_{\theta\theta}$ leicht diagonalisiert werden und findet die Eigenwerte $E_{\pm} = \lambda_{\pm} - 2E_p$ mit $\lambda_{\pm} = \frac{U}{2} \pm \sqrt{(\frac{U}{2})^2 + 4t^2}$ und die Eigenzustände $|t_{\theta}^{\pm}\rangle = \Lambda_{\pm}(-|P_{\theta}^+\rangle + \frac{2t}{\lambda_{\pm}}|NP_{\theta}^-\rangle)$ mit der Normierung $\Lambda_{\pm} = ((\frac{2t}{\lambda_{\pm}})^2 + 1)^{-\frac{1}{2}}$. Damit ergibt sich für die Matrix mit $g \neq 0$ mit den Basiszuständen $|t_{\theta}^{\pm}\rangle$ und $|P_{\theta}^-\rangle$

$$H_{\theta\theta}(g) = H_{\epsilon\epsilon}(-g) = \begin{pmatrix} E_+ & \sqrt{2}g\Lambda_+Q & 0 \\ \sqrt{2}g\Lambda_+Q & U - 2E_p & \sqrt{2}g\Lambda_-Q \\ 0 & \sqrt{2}g\Lambda_-Q & E_- \end{pmatrix} . \tag{5.3}$$

Für den ϵ -Hilbertraum ergibt sich die gleiche Matrix mit $g \rightarrow -g$ und somit ein unverändertes Spektrum. Dies spiegelt die vibronische Entartung wider. Völlig analog findet man im $\theta\epsilon$ -Raum in der Basis der Eigenzustände für $g = 0$ ($|t_k^{\pm}\rangle$ analog zu oben) und $|NP_k^+\rangle$ mit $k = 1, \dots, 4$ vier identische 3×3 -Matrizen

$$H_{\theta\epsilon}(k) = \begin{pmatrix} \lambda_+ & \sqrt{2}g\Omega_+Q & 0 \\ \sqrt{2}g\Omega_+Q & 0 & \sqrt{2}g\Omega_-Q \\ 0 & \sqrt{2}g\Omega_-Q & \lambda_- \end{pmatrix} , \tag{5.4}$$

wobei in $\lambda_{\pm} U$ durch U_o zu ersetzen ist und die Normierung durch $\Omega_{\pm} = \left(\left(\frac{\lambda_{\pm}}{2t}\right)^2 + 1\right)^{-\frac{1}{2}}$ gegeben ist. Bei der Diagonalisierung ist darauf zu achten, dass die $|t^{\pm}\rangle$ -Zustände mit gerader (ungerader) Phononenzahl nur an die $|NP_{1-4}^{+}\rangle$ - bzw. die $|P_{\gamma}^{-}\rangle$ -Zustände mit ungerader (gerader) Phononenzahl koppeln. Dies führt zu einer Halbierung des Hilbert-raums. Diagonalisiert wurden 200×200 -Matrizen.

Eigensystem des effektiven Modells

H_{eff} liefert das Eigensystem aus Tabelle 5.1 für die 16 nicht-polaren elektronischen Zustände, dargestellt in Abb. 5.1. Die Beschränkung auf nicht-polare Zustände ergibt sich aus der Betrachtung von Anregungen bezüglich der Zustände mit Einfachbesetzung.

Für den ferromagnetischen bzw. -orbitalen Fall kann man H_{eff} umschreiben und direkt die Eigenenergien ablesen. Gemäß Gl. (4.11) gilt für $T^z = \pm 1$

$$H_{\text{eff}}^{\text{FO}} = \gamma \sum_{\langle \mathbf{ij} \rangle} \left(\vec{S}_{\mathbf{i}} \cdot \vec{S}_{\mathbf{j}} - \frac{1}{4} \right) = \gamma \left(\vec{S}^2 - 2 \right) \quad (5.5)$$

unter Verwendung der Identität

$$\vec{S}^2 = \sum_{\mathbf{i}} \vec{S}_{\mathbf{i}}^2 + \sum_{\langle \mathbf{ij} \rangle} \vec{S}_{\mathbf{i}} \cdot \vec{S}_{\mathbf{j}} = \frac{3\mathcal{N}}{4} + \sum_{\langle \mathbf{ij} \rangle} \vec{S}_{\mathbf{i}} \cdot \vec{S}_{\mathbf{j}} \quad , \quad (5.6)$$

wobei \mathcal{N} die Anzahl der Gitterplätze bezeichnet. Gleichung (5.6) ist gültig auf allen Gittern, bei denen jeder beliebige Gitterplatz nächster Nachbar zu allen anderen Gitterplätzen ist. Man liest die Eigenenergien direkt ab als

$$E_{11_1} = 0 \quad \text{und} \quad E_{01_1} = -2\gamma \quad . \quad (5.7)$$

Die Indizes an den Eigenwerten geben $ST_{(T^z)^2}$ an mit S (bzw. T) aus dem Eigenwert $S(S+1)$ (bzw. $T(T+1)$) von \vec{S}^2 (bzw. \vec{T}^2). Im allgemeinen kann das Eigensystem nicht nach T klassifiziert werden, da es sich nicht um eine Erhaltungsgröße handelt. Dies gelingt nur im Fall des Dimers.

Ebenso verfährt man im ferromagnetischen Fall $S^z = \pm 1$. Auch das XXZ-Modell im Orbital, siehe Gl. (4.12), kann umformuliert werden als

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}}^{\text{FM}} &= \sum_{\langle \mathbf{ij} \rangle} \left(\alpha^{-} T_{\mathbf{i}} T_{\mathbf{j}} + (\beta^{-} - \alpha^{-}) T_{\mathbf{i}}^z T_{\mathbf{j}}^z - \frac{\beta^{-}}{4} \right) \\ &= \alpha^{-} \left(\vec{T}^2 - (T^z)^2 - 1 \right) + \beta^{-} \left((T^z)^2 - 1 \right) \end{aligned} \quad (5.8)$$

unter Verwendung obiger Identität für \vec{S}^2 , umgeschrieben für \vec{T}^2 , und

$$(T^z)^2 = \sum_{\mathbf{i}} (T_{\mathbf{i}}^z)^2 + \sum_{\langle \mathbf{ij} \rangle} T_{\mathbf{i}}^z T_{\mathbf{j}}^z = \frac{\mathcal{N}}{4} + \sum_{\langle \mathbf{ij} \rangle} T_{\mathbf{i}}^z T_{\mathbf{j}}^z \quad . \quad (5.9)$$

Die Eigenwerte sind somit

$$E_{10} = -\alpha^- - \beta^- \quad , \quad E_{11_0} = \alpha^- - \beta^- \quad \text{und} \quad E_{11_1} = 0 \quad . \quad (5.10)$$

Die Eigenenergien sind um die konstante Energieabsenkung $-2E_p$ (vgl. Gl. (2.28)) verschoben. Allgemein kann man verwenden, dass $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ nur die Werte $-\frac{3}{4}$ und $\frac{1}{4}$ annehmen kann. Damit fällt ein Anteil des Hamiltonoperators Gl. (4.1) weg. Der verbleibende orbitale Term kann wiederum leicht mit den oben verwendeten Identitäten behandelt werden. Auszuwerten bleiben noch die Beiträge für $|NP_{3/4}^\pm\rangle$. Da Isotropie im Spin gilt, muss $|NP_3^-\rangle$ mit $|NP_{1/2}^-\rangle$ ein entartetes Triplett zur Energie E_{10} bilden. Gleiches gilt für $|NP_3^+\rangle$ und $|NP_{1/2}^+\rangle$ mit der Energie E_{11_0} . Für die verbleibenden Spin-Singulets $|NP_4^\pm\rangle$ findet man $E_{00} = \alpha^+ - \beta^+$ und $E_{01_0} = -\alpha^+ - \beta^+$. Vernachlässigt man die Hund-sche Kopplung und setzt $J = 0$, entartet $|NP_{1-4}^+\rangle$ mit $E_{11_0} = E_{00}$ und $|NP_{1-4}^-\rangle$ mit $E_{10} = E_{01_0}$.

Vergleich der Ergebnisse der exakten Diagonalisierung mit dem Eigensystem von H_{eff}

In Tab. 5.1 ist das Eigensystem des effektiven Modells und die Art der verschiedenen Kopplungen für $J = 0$ zusammengefasst. An den Matrixelementen liest man ab, dass weder H_t noch H_{JT} nichtverschwindende Matrixelemente für die Zustände $|NP_{1-4}\rangle$ und $|NP_{\theta/\epsilon}^\pm\rangle$ liefern. Daher findet man für diese Zustände auch mit H_{eff} den Eigenwert 0. Die Zustände $|NP_{1-4}^+\rangle$ haben ebenfalls verschwindende Hüpfmatrixeinträge, koppeln aber über die $|NP_{1-4}^-\rangle$ an den Jahn-Teller-Effekt. Diese $|NP_{1-4}^-\rangle$ -Zustände haben Hüpfmatrixelemente $\neq 0$. Daraus resultiert die Energieabsenkung der $|NP_{1-4}^+\rangle$ -Zustände. Im adiabatischen Grenzfall oder für $g = 0$ ergibt sich für diese Zustände der Eigenwert 0. Da die $|NP_{1-4}^-\rangle$ -Zustände direkt über das Hüpfen mit den $|P_{1-4}^+\rangle$ -Zuständen verknüpft sind, ist ihre Energieabsenkung größer, als die der $|NP_{1-4}^+\rangle$ -Zustände. Die $|NP_{\theta/\epsilon}^-\rangle$ -Zustände erfahren den Jahn-Teller-Effekt nur indirekt über das Hüpfen in die $|P_{\theta/\epsilon}^+\rangle$ -Zustände, während die $|NP_{1-4}^-\rangle$ direkt vom Jahn-Teller-Effekt beeinflusst werden.

Für $g \rightarrow 0$ findet man die Eigenenergien

$$E_{01_1} = -\frac{4t^2}{U} \quad , \quad E_{01_0} = E_{10} = -\frac{4t^2}{U_0} \quad \text{und} \quad E_{11_1} = E_{11_0} = E_{00} = 0 \quad . \quad (5.11)$$

Die exakten Eigenenergien des Zwei-Band-Hubbard-Modells für das Dimer sind die *bonding*- und *antibonding*-Energien

$$E_{01_1}^\pm = \frac{U}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 + 4t^2} \quad , \quad E_{01_0}^\pm = E_{10}^\pm = \frac{U_0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{U_0}{2}\right)^2 + 4t^2} \\ \text{und} \quad E_{11_1} = E_{11_0} = E_{00} = 0 \quad . \quad (5.12)$$

Entwickelt man $E_{01_1}^-$ und $E_{01_0}^-$ um $t/U = 0$ erhält man in erster nichtverschwindender Ordnung die Energien des effektiven Modells aus Gl. (5.11). Außerdem gilt $E_{01_0}^- <$

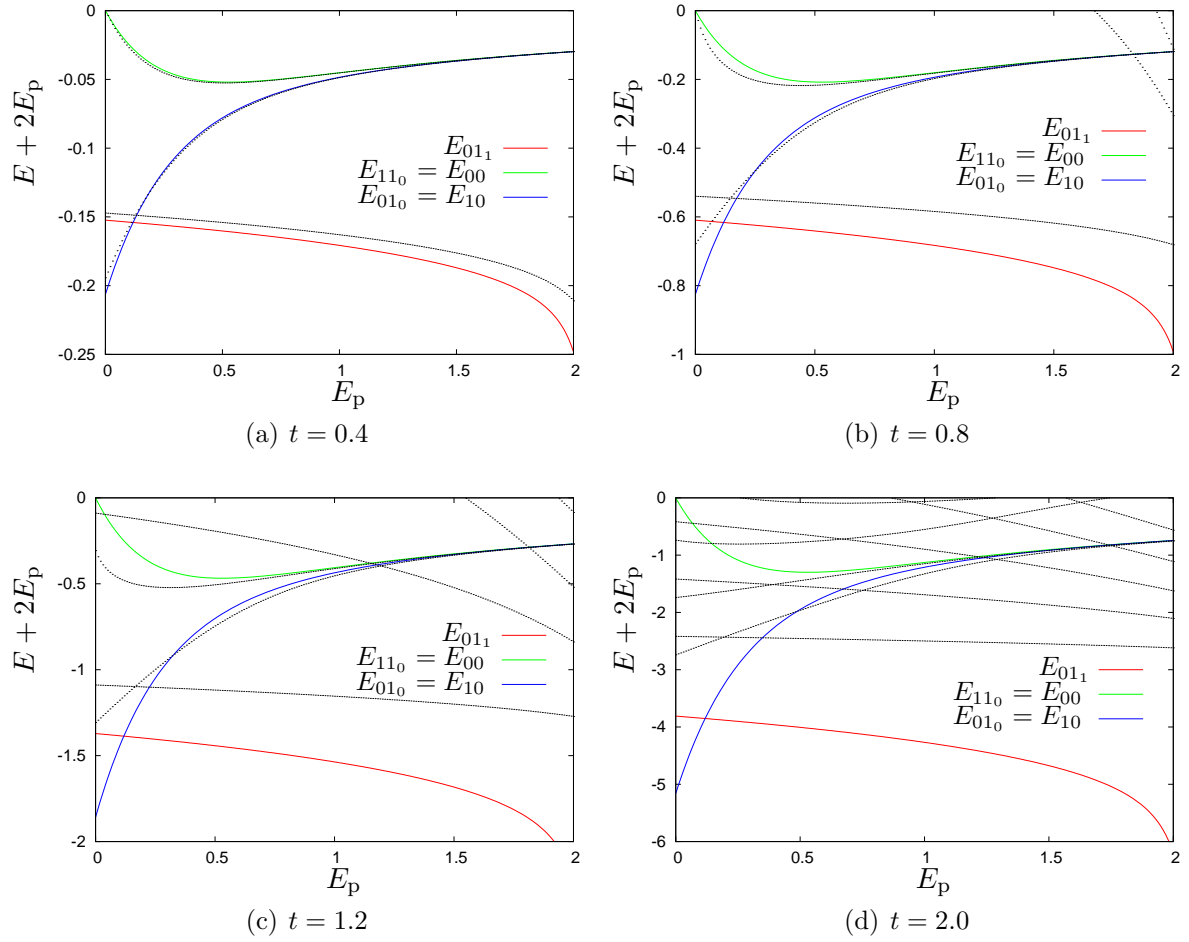


Abbildung 5.3.: (a–d) Vergleich der Ergebnisse der exakten Diagonalisierung (schwarze Punkte) und den Eigenwerten von H_{eff} (farbige Linien) für verschiedenen Hüpfraten und $U = 4.2$, $U_o = 3.1$. Alle Energien sind in Einheiten ω_0 angegeben.

Eigenwerte von H_{eff}	Zustände	Entartung	H_t	H_{JT}
$E_{11_1} = 0$	$ NP_{1-4}\rangle, NP_{\theta/\epsilon}^+\rangle$	6	–	–
$E_{01_1} = -2\gamma$	$ NP_{\theta/\epsilon}^-\rangle$	2	direkt	indirekt
$E_{11_0} = E_{00} = \alpha - \beta$	$ NP_{1-4}^+\rangle$	4	indirekt	direkt
$E_{01_0} = E_{10} = -\alpha - \beta$	$ NP_{1-4}^-\rangle$	4	direkt	direkt

Tabelle 5.1.: Eigensystem des Dimers zu H_{eff} ohne Hundsche Kopplung und Kopplungen bzgl. H_t und H_{JT} des vollen Problems (Erläuterungen im Text).

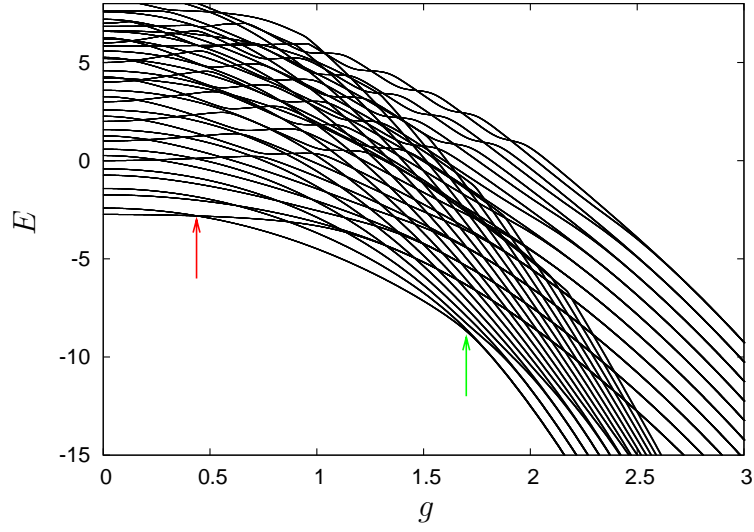
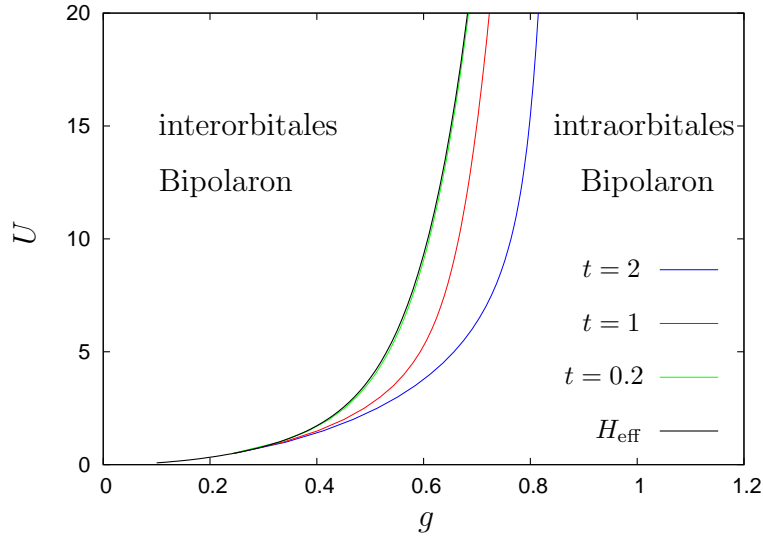

 (a) $t = 2.0$, $U = 4.2$, $U_o = 3.1$ und $J = 0$

 (b) Phasendiagramm für $U_o = 0.5U$ und $J = 0$

Abbildung 5.4.: (a) Spektrum des Jahn–Teller–Hubbard–Modells. Die Pfeile markieren die Phasenübergänge. Nicht gezeigt sind die Energien $-2E_p + \omega_0 n$ für die Zustände $|NP_{1-4}\rangle$ und $|NP_{\theta/\epsilon}^+\rangle$. Die Phasengrenze zum Übergang vom inter– zum intraorbitalen Bipolaron (roter Pfeil) ist in (b) gezeigt. Der grüne Pfeil markiert den Übergang vom intraorbital zum lokalen Bipolaron. Dieser ist durch eine Level–Abstoßung gekennzeichnet und kann im Rahmen des effektiven Modells nicht erfasst werden. (b) Phasendiagramm für das molekulare JT–Hubbard–Modell für verschiedene Hüpfraten t . Zum Vergleich ist die aus H_{eff} ermittelte Phasengrenze gezeigt. Alle Energien sind in Einheiten ω_0 angegeben.

$E_{01_1}^- < E_{11_1}$ für $U > U_o$. Man erwartet also, dass auch für schwache Elektron–Phonon–Wechselwirkung ($E_p/\omega_0 \ll 1$) eine Phase mit favorisierter Besetzung verschiedener Orbitale existiert. Aus der Störungstheorie und den Ergebnissen zur Bipolaronformation wiederum ist bekannt, dass im Grenzfall starker Kopplung ($E_p/\omega_0 \gg 1$) gleiche orbitale Besetzung bevorzugt wird. Man erwartet also einen Wechsel des Grundzustands von einer Phase orbitaler Bipolaronen in eine Phase benachbarter Bipolaronen im gleichen Orbital, wie sie im Holstein–Hubbard–Modell gefunden wurden [40, 41].

In Abb. 5.3 sind einige Ergebnisse der niedrig liegenden Eigenenergien von H_{eff} und exakter Diagonalisierung in Abhängigkeit der Stärke der Elektron–Phonon–Kopplung g für verschiedene Hoppingraten dargestellt. E_{11_1} ergibt immer $-2E_p$, da für die entsprechenden Zustände Hüpfen ausgeschlossen ist, und ist nicht dargestellt. Für kleine Hoppingraten ($t = 0.4\omega_0$, Abb. 5.3(a)) zeigen die Ergebnisse des effektiven Modells und der exakten Diagonalisierung nur geringfügige Abweichungen. Für $t = 0.8\omega_0$ (Abb. 5.3(b)) erhält man noch qualitative Übereinstimmung mit dem Spektrum der exakten Diagonalisierung. Bei $t = 1.2\omega_0$ und $t = 2\omega_0$ (Abb. 5.3(c) und 5.3(d)) versagt die Methode und die Zweige werden falsch angeordnet, ein bekanntes Problem der Hoppingentwicklung für das Polaronproblem. Der Grund ist das „Dazwischenschieben“ phononischer Anregungen zwischen $E_{01_0}^-$ und 0. Um die richtige Anordnung der Zweige sicherzustellen, muss somit $|E_{01_0}^-| < \omega_0$ erfüllt sein. Für die Hoppingrate findet man die Bedingung $t < \frac{\omega_0}{2} \sqrt{\frac{U_o}{\omega_0} + 1}$. Der in Abb. 5.3 gewählte Wert $U_o = 3.1\omega_0$ liefert $t_{\text{max}} = 1.01\omega_0$. Natürlich ergeben sich trotz richtiger Anordnung der Zweige größere Abweichungen für steigendes t . Man erkennt außerdem, dass die Diskrepanz bei steigendem g für E_{01_1} zunimmt, während man bei $E_{11_0} = E_{00}$ und $E_{01_0} = E_{10}$ bessere Übereinstimmung findet. Dies kann bereits im adiabatischen Bild erklärt werden. Die Gültigkeit der Näherung hängt vom Verhältnis der Hoppingrate zur Anregungsenergie ab. Während für verschiedene orbitale Besetzung die Anregungsenergie mit E_p steigt ($U_o + 2E_p$), wird sie bei Besetzung gleicher Orbitale abgesenkt ($U - 2E_p$). Bei quantenmechanischer Behandlung drückt sich dies durch die geringfügige Erhöhung des Wertes von γ mit E_p aus, während α und β verringert werden (vgl. Abbildung 4.1 der Kopplungsparameter).

Abbildung 5.4(a) zeigt das Spektrum des JT–Hubbard–Modells für $t = 2\omega_0$. Der grüne Pfeil markiert den Übergang vom benachbarten intraorbitalen Bipolaron zum lokalen Bipolaron, welches sich durch Doppelbesetzung auszeichnet und im Rahmen des effektiven Modells nicht erfasst werden kann. Für $t = 0$ erwartet man diesen Übergang bei $U = 2E_p$ (vgl. Spektrum für $t = 0$ in Abb. 5.2), da unterhalb dieses Wertes attraktive Coulomb–Wechselwirkung vorliegt. Im Spektrum äußert sich dieses Verhalten durch eine Vermeidung der Kreuzung der Zweige. Wir wollen uns aber mit dem Wechsel von inter– zu intraorbitalem Bipolaron beschäftigen. Dieser Wechsel ist durch das Kreuzen der Niveaus, markiert mit dem roten Pfeil, charakterisiert. Im Rahmen des effektiven Modells handelt es sich um das vibronisch entartete intraorbitale Singulett $|NP_{\theta/\epsilon}^- \rangle$ und die interorbitalen Zustände $|NP_{1-4}^- \rangle$.

Abbildung 5.4(b) zeigt die Phasengrenze für $U_o = 0.5U$ und $J = 0$. In der Näherung

Eigenwerte	Zustände	Entartung
$E_{11_1} = 0$	$ NP_{1-4}\rangle, NP_{\theta/\epsilon}^+\rangle$	6
$E_{01_1} = -2\gamma$	$ NP_{\theta/\epsilon}^-\rangle$	2
$E_{11_0} = \alpha^- - \beta^-$	$ NP_{1/2/3}^+\rangle$	3
$E_{10} = -\alpha^- - \beta^-$	$ NP_{1/2/3}^-\rangle$	3
$E_{00} = \alpha^+ - \beta^+$	$ NP_4^+\rangle$	1
$E_{01_0} = -\alpha^+ - \beta^+$	$ NP_4^-\rangle$	1

Tabelle 5.2.: Eigensystem des Dimers zu H_{eff} mit Hundsche Kopplung.

des effektiven Hamiltonoperators ergibt sich für die Phasengrenze $2\gamma = \beta + \alpha$. Diese Gleichung ist somit unabhängig von der Hoppingrate t , da alle Kopplungsparameter proportional zu t^2 sind. Im Vergleich sind Phasengrenzen für verschiedene Hoppingraten, ermittelt mit exakter Diagonalisierung aufgetragen. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung für kleines t und auch für größere t ändert sich das qualitative Verhalten nicht. Setzt man $U = U_o$ und $J = 0$ ergibt sich keine Phasengrenze, da γ annähernd konstant bleibt mit steigender Elektron-Phonon-Kopplung, aber α und β abfallen. Der Wert für 2γ und $\beta + \alpha$ ist jedoch identisch für $g = 0$ und liefert $\frac{4t^2}{U}$.

Unter Berücksichtigung der Hundschen Kopplung ergibt sich eine Singulett-Triplett-Aufspaltung der Zustände $|NP_{1-4}^\pm\rangle$. Das Eigensystem ist in Tabelle 5.2 aufgeführt. Da $\alpha^+ < \alpha < \alpha^-$ und $\beta^+ < \beta < \beta^-$ gilt, wird die Phasengrenze durch $E_{01_1} = E_{10}$, also $2\gamma = \beta^- + \alpha^-$, beschrieben. Bei festem Verhältnis U/U_o breitet sich die Phase des interorbitalen Bipolarons zu größeren Kopplungsstärken hin aus. Sie wird somit stabilisiert.

Diskussion

In Abbildung 5.5 wird die Aufspaltung der Energieniveaus nochmals veranschaulicht. Es bleibt noch zu klären, wie die Energiebeiträge zustande kommen. Die Aufspaltung $\pm\alpha - \beta$ kann im Rahmen des effektiven Modells verstanden werden als *bonding-antibonding*-Aufspaltung der Zustände $|NP_{1-4}^+\rangle$ und $|NP_{1-4}^-\rangle$. Gleiches gilt für die Aufspaltung -2γ und 0 für die Zustände $|NP_{\theta/\epsilon}^-\rangle$ und $|NP_{\theta/\epsilon}^+\rangle$. Während es sich jedoch bei den Zuständen zu den Energien E_{11_1} und E_{01_1} um zweifach vibronisch entartete Triplets und Singulets handelt, wird die Entartung der beiden Quartetts $|NP_{1-4}^\pm\rangle$, bestehend aus Singulett und Triplett, aufgehoben. Dass E_{11_0} und E_{00} nicht verschwinden, liegt an den verschiedenen Beiträgen der Hüpfprozesse in verschiedenen Orbitalen (vgl. Abb.

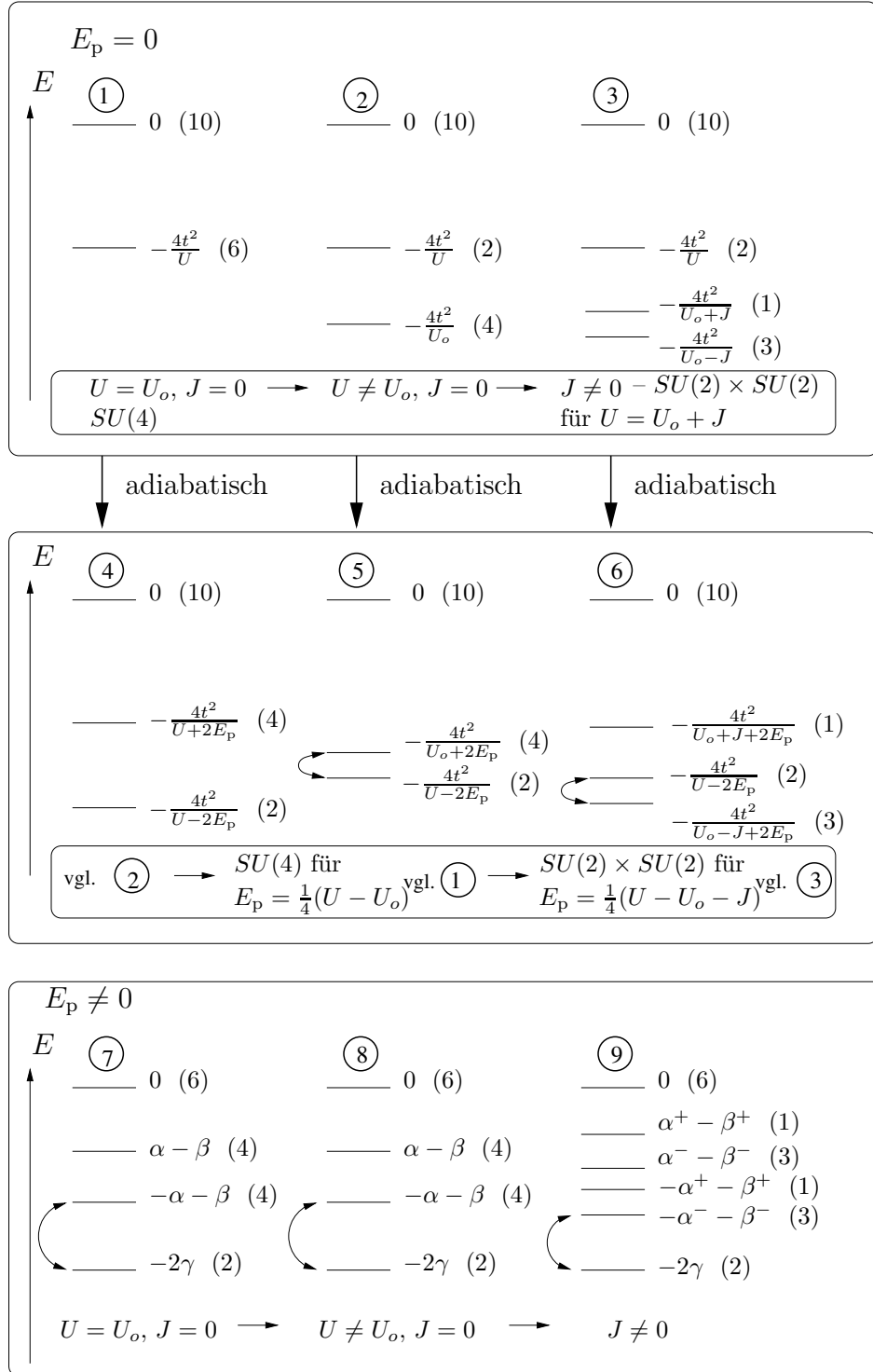


Abbildung 5.5.: Schematische Darstellung der durch die verschiedenen Kopplungen verursachte Aufhebung der Entartung am Beispiel des Dimers. Die Pfeile zeigen mögliche Wechsel des Grundzustands an.

4.2). Im adiabatischen Limes ist dies nicht der Fall. Verständlich wird dieses Verhalten mit folgender Überlegung. Werden die Phononen als statische Verzerrungen angesehen, sind diese aufgehoben, sobald das Elektron den Gitterplatz verlassen hat. Somit ist keine Information mehr über den Verzerrungszustand vorhanden und die Prozesse in Abb. 4.2 b) führen zur gleichen Energieabsenkung. Im nichtadiabatischen Fall jedoch ist durch den Verschiebungsoperator Information über den Verzerrungszustand „gespeichert“ und führt zu einem geringeren Energiegewinn, falls sich dieser im Verlauf des Hüpfprozesses ändert, da für diese Änderung Energie benötigt wird.

Somit lassen sich an dem einfachen Beispiel des Dimers bereits die Effekte der einzelnen Kopplungen diskutieren. Ohne Elektron–Phonon–Wechselwirkung erkennt man die Singulett–Triplett–Aufspaltung, hervorgerufen durch den Beitrag der Hundschen Kopplung, und die Entartungen der Energieniveaus. Diese Entartungen spiegeln die Symmetrien des Hamiltonoperators, diskutiert in Abschnitt 4.2, wider. Im adiabatischen Grenzfall können sowohl die $SU(4)$ – als auch die $SU(2) \times SU(2)$ –Symmetrie bei spezieller Wahl der Stabilisierungsenergie E_p reproduziert werden. Die volle Komplexität des Problems und damit die nicht wiederherzustellende Symmetriebrechung im Orbital tritt erst bei quantenmechanischer Behandlung des Phononenraums auf. Der 10–fach entartete Eigenwert 0, bestehend aus zwei vibronisch entarteten Triplets und einem zusätzlichen Singulett–Triplett–Paar, spaltet auf. Das Singulett–Triplett–Paar, bestehend aus den $|NP_{1-4}^+\rangle$ –Zuständen, wird durch die indirekte Ankopplung an das Hüpfen durch den Jahn–Teller–Effekt energetisch abgesenkt. Durch diese indirekte Kopplung besteht auch die Möglichkeit der Aufspaltung des Paares durch die Hundsche Kopplung. Dieser Prozess ist ohne Elektron–Phonon–Wechselwirkung des $E \otimes \beta$ –Typs nicht möglich und ergänzt das Anregungsspektrum. Die Aufspaltung der $|NP_{1-4}^-\rangle$ –Zustände findet analog zum kopplungsfreien Fall statt. Die Triplett–Zustände kommen dann als Grundzustand in Betracht, falls $2\gamma < \alpha^- + \beta^-$ und der Einfluss der orbitalen Freiheitsgrade über die Spinfreiheitsgrade dominiert. Andernfalls ist der Grundzustand ein zweifach vibronisch entartetes Singulett. Dieser Zustand besitzt orbitale Polarisierung und die Spinfreiheitsgrade sind ausschlaggebend für die Grundzustandseigenschaften.

5.2. Trimolekularer Komplex \triangle

Zum Studium der durch geometrische Frustration hervorgerufenen Effekte bietet sich das Dreiecksgitter an. Seine Relevanz, z. B. in NaNiO_2 und LiNiO_2 , wurde bereits zu Beginn dieses Kapitels und in Abschnitt 1.4 diskutiert. Wir werden als Grundeinheit dieses Gittertyps den trimolekularen Komplex (\triangle) untersuchen. Zur Lösung des \triangle verwenden wir Symmetrieargumente zur Vereinfachung und Zerlegung des Hilbertraums. Zunächst wird benutzt, dass $S^z = \sum_i S_i^z$ und $T^z = \sum_i T_i^z$ mit H_{eff} und untereinander kommutieren. Später werden wir verwenden, dass es sich auch bei den Eigenwerten von \vec{S}^2 um gute Quantenzahlen handelt und wir werden die Zustände zusätzlich nach diesem Kriterium klassifizieren.

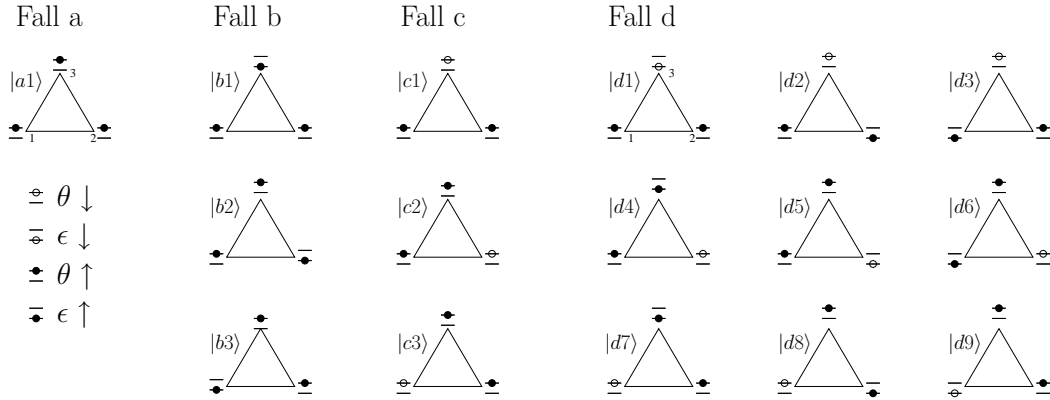


Abbildung 5.6.: Elektronische Zustände für den trimolekularen Komplex in der Dreieckskonfiguration. Vierfache Entartung des Eigensystems jedes Blocks entsteht durch Kramers- und vibronische Entartung.

Man kann somit den 64-dimensionalen Hilbertraum der einfachbesetzten Zustände gemäß Tabelle 5.3 zerlegen. Dieser Hilbertraum ist aufgrund der Kramers- und der vibronischer Entartung vierfach entartet und man kann sich daher auf einen 16-dimensionalen Hilbertraum beschränken. In Abb. 5.6 sind die Zustände für eine der vier möglichen Situationen gezeigt. Zur Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren wird die C_{3v} -Symmetrie mit der in Tabelle 5.4 dargestellten Charaktertafel ausgenutzt. Die Charaktertafel und das Transformationsverhalten der Zustände liefert die Zerlegung in die irreduziblen Darstellungen [4]. Bei der Verwendung der C_{3v} -Symmetrie wird vernachlässigt, dass sich die Moleküle, Orbitale und der Spin an jedem Gitterplatz ebenfalls transformieren. In dieser Betrachtung wird die C_{3v} als Permutationsgruppe aufgefasst, wobei die lokalen Eigenschaften (Spin- und orbitaler Index) an jedem Gitterplatz ebenfalls permutiert werden.

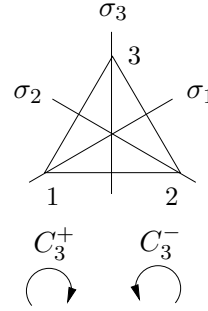
Die Gruppentheorie sagt folgende Vielfachheiten der Darstellungen voraus: eine A_1 -Darstellung im Teilraum a, je eine A_1 - und eine E -Darstellung in Teilraum b und c und zwei A_1 -, eine A_2 - und drei E -Darstellungen im Teilraum d. Insgesamt ergibt sich also für den 16-dimensionalen Hilbertraum

$$\Gamma_{16} = 5A_1 \oplus A_2 \oplus 5E . \quad (5.13)$$

Analog zum Dimer können auch im \triangle für die Teilräume a,b und c (ferromagnetisch und -orbital) die Eigenwerte durch Umschreiben des Hamiltonoperators mit den Identitäten für die Spin- und Pseudospin-Operatoren Gl. (5.6) und (5.9) direkt abgelesen werden. Man findet

$$H_{\text{eff}}^{\text{FO}} = \gamma \left(\vec{S}^2 - \frac{15}{4} \right) \quad \text{und} \quad H_{\text{eff}}^{\text{FM}} = \alpha^- \left(\vec{T}^2 - (T^z)^2 - \frac{3}{2} \right) + \beta^- \left((T^z)^2 - \frac{9}{4} \right) \quad (5.14)$$

Fall	S^z	T^z	$\dim(H_{\text{eff}})$
a	$\pm \frac{3}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	4×1
b	$\pm \frac{3}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	4×3
c	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	4×3
d	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	4×9



	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Tabelle 5.3.: Zerlegung des 64-dimensionalen Hilbertraums für den trimolekularen Komplex unter Verwendung der Erhaltungsgrößen.

Tabelle 5.4.: Charaktertafel für C_{3v} -Symmetrie [4].

und somit für die Energieeigenwerte E_S mit S aus dem Eigenwert $S(S+1)$ von \vec{S}^2

$$E_{S=\frac{3}{2}} = 0 \quad , \quad E_{S=\frac{1}{2}} = -3\gamma \quad \text{und}$$

$T \backslash T^z$	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$
$\frac{1}{2}$	$-\alpha^- - 2\beta^-$	—
$\frac{3}{2}$	$2(\alpha^- - \beta^-)$	0

(5.15)

Im Fall a ist keine Dynamik möglich. Daher ist der zugehörige Eigenwert 0 zum Eigenzustand $|a1\rangle = |A_1^3\rangle$. Als Basis im Fall b und c wählen wir

$$|A_1^{1/2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|\kappa 1 + \kappa 2 + \kappa 3\rangle , \quad (5.16)$$

$$|E_u^{1/2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}|2 \kappa 3 - \kappa 1 - \kappa 2\rangle \quad \text{und} \quad |E_v^{1/2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\kappa 1 - \kappa 2\rangle$$

mit $\kappa=b$ (c) für den oberen Index 1 (2) an den Zuständen. Der neundimensionale Unterraum im Fall d wird ebenfalls unter Berücksichtigung des Transformationsverhaltens klassifiziert. Die Zustände lassen sich zunächst nach folgendem Schema angeben:

$$\begin{aligned}
 |\lambda\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|d3 + d6\rangle & |\xi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|d3 - d6\rangle & |\mathcal{A}_1^4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|d1 + d5 + d9\rangle \\
 |\mu\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|d8 + d2\rangle & |\eta\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|d8 - d2\rangle & |\mathcal{A}_1^5\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|\lambda + \mu + \nu\rangle \\
 |\nu\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|d4 + d7\rangle & |\zeta\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|d4 - d7\rangle & |A_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|\xi + \eta + \zeta\rangle
 \end{aligned} \quad (5.17)$$

$$\begin{aligned}
 |\mathcal{E}_u^3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}|2 d9 - d1 - d5\rangle & |\mathcal{E}_v^3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|d1 - d5\rangle \\
 |\mathcal{E}_u^4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}|2 \lambda - \mu - \nu\rangle & |\mathcal{E}_v^4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\mu - \nu\rangle \\
 |\mathcal{E}_v^5\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\eta - \zeta\rangle & |\mathcal{E}_u^5\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}|2 \xi - \eta - \zeta\rangle
 \end{aligned} \quad (5.18)$$

Die $|\mathcal{E}\rangle$ -Zustände erfüllen zwar die Spureigenschaften der Charaktertafel (Tab. 5.4), allerdings transformieren die drei E -Darstellungen dieses Teilraums nicht nach derselben Matrix. Für die symmetrieadaptierte Basis muss jedoch auch diese Eigenschaft erfüllt sein. Man findet, dass folgende Linearkombinationen sich gemäß dieser Bedingung verhalten

$$\begin{aligned} |E_u^3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|\mathcal{E}_u^3\rangle + \sqrt{2}\mathcal{E}_u^4\rangle & |E_v^3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|\mathcal{E}_v^3\rangle - \sqrt{2}\mathcal{E}_v^4\rangle \\ |E_u^4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|\mathcal{E}_u^3\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|\mathcal{E}_u^4\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{E}_v^5\rangle & |E_v^4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|\mathcal{E}_v^3\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|\mathcal{E}_v^4\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{E}_u^5\rangle \\ |E_u^5\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|\mathcal{E}_u^3\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|\mathcal{E}_u^4\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{E}_v^5\rangle & |E_v^5\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|\mathcal{E}_v^3\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|\mathcal{E}_v^4\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{E}_u^5\rangle . \end{aligned} \quad (5.19)$$

Das Transformationsverhalten der $|E_{u/v}^i\rangle$ -Zustände, $i = 1, \dots, 5$ bezüglich der Symmetrieeoperationen (vgl. Abbildung zu Tabelle 5.4) ist durch

$$\begin{aligned} C_3^+ &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & C_3^- &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ \sigma_1 &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} & \sigma_2 &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} & \sigma_3 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.20)$$

gegeben. Für die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators ist entscheidend, dass nur Zustände, die nach der gleichen irreduziblen Darstellung transformieren, nichtverschwindende Matrixelemente liefern. Demnach ist der A_2 -Zustand Eigenzustand zu H_{eff} . Die Zustände $|A_1^{1/2/3}\rangle$ sind ebenfalls Eigenzustände des Systems. Nichtdiagonalbeiträge ergeben sich für $|A_1^{4/5}\rangle$. Die Matrixdarstellung zu diesen Zuständen lautet

$$\triangle : H_{\text{eff}}^{\mathcal{A}_1^{4/5}} = \begin{pmatrix} p & -\sqrt{2}(p-q) \\ -\sqrt{2}(p-q) & q \end{pmatrix} \quad (5.21)$$

mit $p = \alpha^- + \alpha^+ - \beta^- - \beta^+$ und $q = \frac{1}{2}(3\alpha^- + \alpha^+ - 3\beta^- - \beta^+)$. Diese Matrix kann parameterunabhängig diagonalisiert werden und liefert

$$\begin{aligned} E_{A_1^4} &= -p + 2q & |A_1^4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|\mathcal{A}_1^4\rangle + \sqrt{2}\mathcal{A}_1^5\rangle \\ E_{A_1^5} &= 2p - q & |A_1^5\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|\sqrt{2}\mathcal{A}_1^4 - \mathcal{A}_1^5\rangle . \end{aligned} \quad (5.22)$$

$|E_{u/v}^{1/2/3}\rangle$ sind bereits Eigenzustände des Systems zu den gemäß der E -Darstellung je zweifach entarteten Eigenwerten

$$E_{E^1} = -\alpha^- - 2\beta^- \quad , \quad E_{E^2} = -3\gamma \quad \text{und} \quad E_{E^3} = E_{E^1} . \quad (5.23)$$

Da die Entartung der E -Zustände aufgrund der Symmetrie des Systems erhalten sein muss, ist die Kopplung notwendigerweise von der Matrixgestalt Gl. (5.24). Es stellt sich

heraus, dass dies für die Zustände $|E_{u/v}^{4/5}\rangle$ der Fall ist und man findet

$$\Delta : H_{\text{eff}}^{E_{4/5}} = \left(\begin{array}{cc|cc} k & 0 & l & 0 \\ 0 & k & 0 & l \\ \hline l & 0 & m & 0 \\ 0 & l & 0 & m \end{array} \right) \begin{array}{c} |E_u^4\rangle \\ |E_v^4\rangle \\ |E_u^5\rangle \\ |E_v^5\rangle \end{array} \Rightarrow \left(\begin{array}{cc|cc} k & l & 0 & 0 \\ l & m & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & k & l \\ 0 & 0 & l & m \end{array} \right) \begin{array}{c} |E_u^4\rangle \\ |E_u^5\rangle \\ |E_v^4\rangle \\ |E_v^5\rangle \end{array} \quad (5.24)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } k &= \alpha^- - \alpha^+ - \beta^- - \beta^+ - \gamma, \quad m = \frac{\alpha^+ - \alpha^-}{2} - \beta^- - \beta^+ - \gamma \\ \text{und } l &= \frac{1}{2}(-\alpha^- - \alpha^+ + \beta^- - \beta^+ + 2\gamma) = \frac{1}{2}\Delta_{ST}. \end{aligned}$$

Parameterabhängige Diagonalisierung liefert

$$\begin{aligned} E_{\tilde{E}^4} &= \frac{1}{2} \left(k + m + \sqrt{(k-m)^2 + 4l^2} \right) \quad |\tilde{E}_{u/v}^4\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_4}} \left(|E_{u/v}^4\rangle + \frac{l}{E_{\tilde{E}^4} - m} |E_{u/v}^5\rangle \right) \\ E_{\tilde{E}^5} &= \frac{1}{2} \left(k + m - \sqrt{(k-m)^2 + 4l^2} \right) \quad |\tilde{E}_{u/v}^5\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_5}} \left(|E_{u/v}^4\rangle + \frac{l}{E_{\tilde{E}^5} - m} |E_{u/v}^5\rangle \right) \end{aligned} \quad (5.25)$$

$$\text{mit } N_{4/5} = 1 + \left(\frac{l}{E_{\tilde{E}^{4/5}} - m} \right)^2.$$

Klassifizierung der Zustände und Diskussion

Aufgrund der Isotropie im Spinsektor ist der Gesamtspin $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$ für H_{eff} erhalten und die Zustände können neben den irreduziblen Darstellungen der Gruppe C_{3v} auch nach den Eigenwerten $S(S+1)$ von \vec{S}^2 klassifiziert werden. Die daraus resultierende Unterscheidung in Dupletts und Quartetts ist in Tabelle 5.5 aufgeführt. Die Analyse der möglichen Spinkonfigurationen ergibt [4]

$$\Gamma^{\frac{1}{2}} \otimes \Gamma^{\frac{1}{2}} \otimes \Gamma^{\frac{1}{2}} = \Gamma^{\frac{1}{2}} \oplus \Gamma^{\frac{1}{2}} \oplus \Gamma^{\frac{3}{2}}. \quad (5.26)$$

Somit wird der 64-dimensionale Hilbertraum aus vier Spin-Quartetts und acht Spin-Dupletts (32 Zustände) und den dazu vibronisch entarteten Zuständen gebildet. Die Entartung der Dupletts und Quartetts lässt sich z. B. durch ein äußeres Magnetfeld aufheben. Die Aufspaltung der Energieniveaus ist in Abb. 5.7 dargestellt. Zu beachten ist hierbei, dass die zweidimensionalen E -Darstellungen auch zwei Dupletts bzw. Quartetts enthalten.

Aufgrund der Anisotropie im orbitalen Sektor ist die Klassifizierung nach den Eigenwerten von \vec{T}^2 im allgemeinen nicht möglich. Anders ausgedrückt: im allgemeinen kommutiert H_{eff} nicht mit \vec{T}^2 . Man findet jedoch, dass sich alle Eigenzustände — ausgenommen die Zustände $|\tilde{E}_{E_{4/5}}\rangle$ — nach beiden Quantenzahlen charakterisieren lassen. Um die Eigenzustände $|\tilde{E}_{E_{4/5}}\rangle$ zu bilden sind gemäß Gl. (5.25) sowohl $|E_{E_4}\rangle$ (Orbital-Quartett) als auch $|E_{E_5}\rangle$ (Orbital-Duplett) nötig (vgl. Tabelle 5.5). Diese Eigenzustände von H_{eff} sind somit orbitale „Quartett-Duplett-Mischungen“. Besitzt H_{eff} Isotropie im orbitalen Sektor, d. h. $SU(2) \times SU(2)$ -Symmetrie, kann das Eigensystem auch nach

Eigenwerte	Zustände	S	$ T^z $	Entartung
$E_{A_1^2} = E_{A_1^3} = 0$	$ A_1^2\rangle, A_1^3\rangle$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	8
$E_{A_1^1} = E_{A_1^4} = 2(\alpha^- - \beta^-)$	$ A_1^1\rangle, A_1^4\rangle$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	8
$E_{E^1} = E_{E^3} = -\alpha^- - 2\beta^-$	$ E_{u/v}^1\rangle, E_{u/v}^3\rangle$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	16
$E_{E^2} = -3\gamma$	$ E_{u/v}^2\rangle$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	8
$E_{A_1^5} = \frac{1}{2}(\alpha^- + 3\alpha^+ - \beta^- - 3\beta^+)$	$ A_1^5\rangle$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	4
$E_{A_2} = -\frac{1}{2}(3\alpha^- + \alpha^+ + 3\beta^- + \beta^+ + 4\gamma)$	$ A_2\rangle$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	4
$E_{\tilde{E}^4} = \frac{1}{2}\left(k + m + \sqrt{(k - m)^2 + 4l^2}\right)$	$ \tilde{E}_{u/v}^4\rangle$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	8
$E_{\tilde{E}^5} = \frac{1}{2}\left(k + m - \sqrt{(k - m)^2 + 4l^2}\right)$	$ \tilde{E}_{u/v}^5\rangle$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	8

4 SQ (4 OQ)	8 SD (4 OQ)	<table> <tr> <td>$T^z \backslash S^z$</td> <td>$\frac{3}{2}$</td> <td>$\frac{1}{2}$</td> </tr> <tr> <td>$\frac{3}{2}$</td> <td>A_1^3</td> <td>A_1^2</td> </tr> <tr> <td>$\frac{1}{2}$</td> <td>A_1^1</td> <td>A_1^4</td> </tr> </table>	$T^z \backslash S^z$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	A_1^3	A_1^2	$\frac{1}{2}$	A_1^1	A_1^4	4 SQ (8 OD)
$T^z \backslash S^z$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$										
$\frac{3}{2}$	A_1^3	A_1^2										
$\frac{1}{2}$	A_1^1	A_1^4										
		<table> <tr> <td>$T^z \backslash S^z$</td> <td>$\frac{1}{2}$</td> </tr> <tr> <td>$\frac{3}{2}$</td> <td>$E_{u/v}^2$</td> </tr> <tr> <td>$\frac{1}{2}$</td> <td>$E_{u/v}^4$</td> </tr> </table>	$T^z \backslash S^z$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$E_{u/v}^2$	$\frac{1}{2}$	$E_{u/v}^4$				
$T^z \backslash S^z$	$\frac{1}{2}$											
$\frac{3}{2}$	$E_{u/v}^2$											
$\frac{1}{2}$	$E_{u/v}^4$											
		<table> <tr> <td>$T^z \backslash S^z$</td> <td>$\frac{1}{2}$</td> </tr> <tr> <td>$\frac{1}{2}$</td> <td>$A_1^5, A_2, E_{u/v}^5$</td> </tr> </table>	$T^z \backslash S^z$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$A_1^5, A_2, E_{u/v}^5$	8 SD (8 OD)					
$T^z \backslash S^z$	$\frac{1}{2}$											
$\frac{1}{2}$	$A_1^5, A_2, E_{u/v}^5$											

Tabelle 5.5.: Eigensystem zu H_{eff} für den trimolekularen Komplex in der Dreieckskonfiguration. Die Parameter k , m und l sind in Gl. (5.24) angegeben. Die Eigenzustände sind in Spin-Quartetts ($S = 3/2$) und -Dupletts ($S = 1/2$) eingeteilt. Die Entartung ergibt sich unter Berücksichtigung der vorliegenden Kramers- und vibronischen Entartung und der Dimension der zugrunde liegenden Darstellung. Einbeziehung der Entartung generiert die hier nicht aufgeführten Zustände. Die unteren Tabellen erläutern die Klassifizierung der symmetriangepassten Basis nach \vec{S}^2 und \vec{T}^2 . S (O) steht für Spin (Orbital). Q (D) meint einen Quartett-Zustand mit $S, T = 3/2$ (Duplett-Zustand mit $S, T = 1/2$).

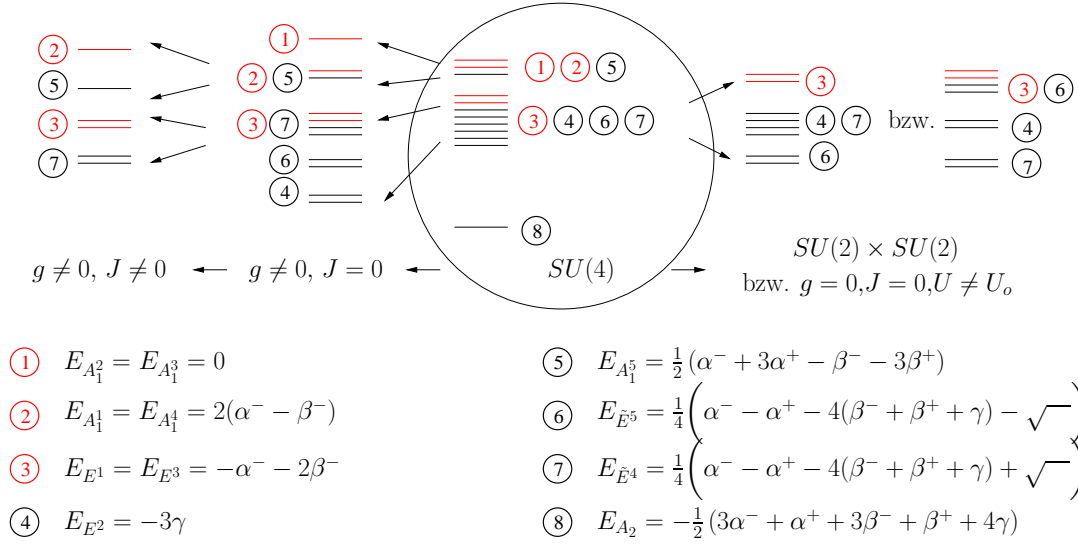


Abbildung 5.7.: Schematische Darstellung der durch die verschiedenen Kopplungen verursachten Aufhebung der Entartung am Beispiel des trimolekularen Komplexes. Die Levelfolge wurde hier nicht zwingend berücksichtigt. Die rot markierten Zustände stellen Spin-Quartetts, die schwarzen Spin-Dupletts dar.

T klassifiziert werden. Bemerkenswert ist, dass im Fall des \triangle die $SU(2) \times SU(2)$ -Symmetrie zum Erreichen dieses Eigensystems nicht zwingend wieder hergestellt sein muss. Es genügt zu fordern, dass die Nebendiagonalelemente l aus Gl. (5.24) verschwinden. l entspricht jedoch gerade der Kopplung des anisotropen Spin-Orbital-Anteils des Hamiltonoperators Δ_{ST} (vgl. Gl. 4.1). Der rein orbitale Anisotropie-Beitrag kommutiert für die Dreiecksconfiguration mit H_{eff} . Die Begründung hierfür erschließt sich aus der Betrachtung der Matrixdarstellung dieses Anisotropie-Beitrags im Teilraum d. Nur Eigenzustände von H_{eff} dieses Teilraums lassen sich nicht nach T klassifizieren. Man findet

$$\left(\sum_{\langle ij \rangle} T_i^z T_j^z \right)_d = -\frac{1}{2} \mathbb{1}_{9 \times 9} \quad (5.27)$$

und somit kommutiert dieser Anteil mit H_{eff} .

Eine weitere Klassifizierung der Zustände ist über ihr Verhalten bei Einfluss der Hund-schen Kopplung gegeben. Für $J = 0$ ist die Matrix Gl. (5.21) diagonal. Es entarten $E_{A_1^4}$ und $E_{A_1^5}$ (*bonding-antibonding*-Aufspaltung durch g und J) und E_{E^3} mit $E_{\tilde{E}^4}$. Die Aufspaltung der A_1 -Niveaus unter dem Einfluss von g und J steht in Einklang mit den Beobachtungen beim Dimer. Des weiteren ergibt sich eine Level-Abstoßung der Zweige $E_{\tilde{E}^{4/5}}$. Die Energie E_{E^2} bleibt unter der Hund-schen Kopplung invariant.

Abbildung 5.7 zeigt, dass der Jahn-Teller-Effekt die Entartung der A_1 -Niveaus teilweise aufhebt. Bemerkenswert ist, dass die Hund-sche Kopplung zur vollständigen Auf-

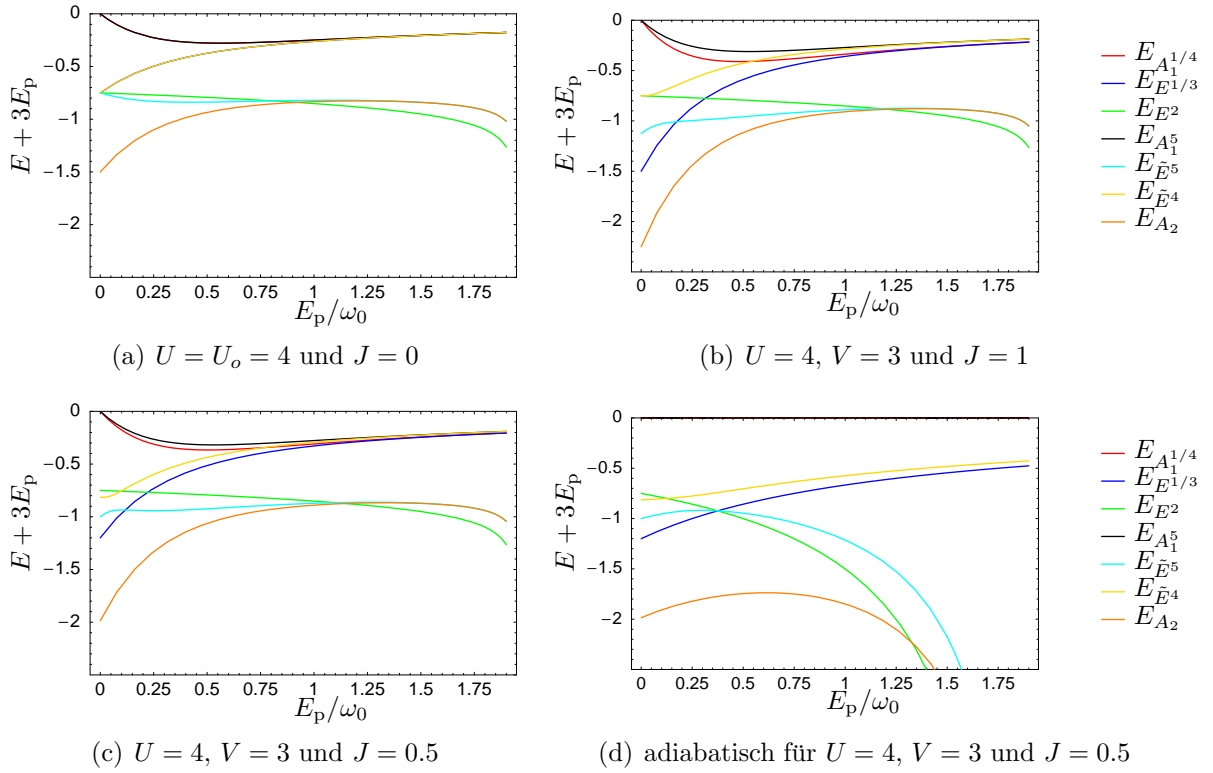


Abbildung 5.8.: Spektrum des trimolekularen Komplexes. Die Energien sind in Abb. 5.7 und Tab. 5.5 angegeben. Die Energie ist um dem konstanten Beitrag $3E_p$ verschoben und in Einheiten $2t^2/\omega_0$ aufgetragen.

spaltung dieser Beiträge führt, allerdings nur unter Einfluss des Jahn–Teller–Effekts. Für $g = 0$ bleiben diese Niveaus auch für $J \neq 0$ entartet.

Abbildung 5.8 zeigt für verschiedene Parameter das Spektrum des trimolekularen Komplexes. Für $g = 0$ in Abb. 5.8(a) und 5.8(b) ergibt sich der $SU(4)$ – bzw. $SU(2) \times SU(2)$ –Fall (vgl. Abb. 5.7 Mitte und rechts). Im adiabatischen Fall, dargestellt in Abb. 5.8(d), findet man ebenfalls $SU(2) \times SU(2)$ –Symmetrie für $E_{E^3} = E_{\tilde{E}^4}$, d. h. $E_p = \frac{1}{4}(U - U_o - J) = \frac{1}{8}$. Brechung der orbitale $SU(2)$ –Symmetrie findet man für $g = 0$ und $U \neq U_o + J$ (vgl. Abb. 5.8(c)) oder allgemein bei endlicher ep–Kopplung. Die epW resultiert in der Aufspaltung des Null-Niveaus und der bei $SU(4)$ entarteten Levels. Das Spektrum ohne Hundsche Kopplung gleicht bis auf die Entartung bei $g = 0$ Abb. 5.8(a). Einbeziehen der Hundschen Kopplung führt zur Aufspaltung der Quintett–Duplett–Paare $(E_{A_1^4}, E_{A_1^5})$ und $(E_{E^3}, E_{\tilde{E}^4})$ (Abb. 5.7 links).

In Tabelle 5.5 ist das Eigensystem dargestellt und nach Gesamtspin und den irreduziblen Darstellungen der Gruppe C_{3v} klassifiziert. Man kann zeigen (Anhang F), dass je nach Parameterwahl drei Grundzustände in Betracht kommen. Die zugehörigen Energien sind E_{A_2} , E_{E^2} und $E_{E^{1/3}}$. Während $|E^2\rangle$ ein ferroorbitaler Zustand ist und der

Energiegewinn über intraorbitale Prozesse (γ) stattfindet, handelt es sich bei $|E^{1/3}\rangle$ um ein Spin-Quartett und ausschließlich intraorbitalen Prozesse sind möglich. Das Spin-Dublett $|A_2\rangle$ kombiniert sowohl inter- als auch intraorbitale Prozesse.

Bezüglich des Phasendiagramms seien hier nur einige Punkte erwähnt. Wir werden später sehen, dass das Phasendiagramm des \triangle identisch mit dem des Tetraeders (\boxtimes) ist. Die Eigenenergien des \triangle sind, mit einem Faktor 2 versehen, identisch zu Eigenwerten des \boxtimes und auch die möglichen Grundzustandsenergien sind bereits im \triangle vertreten. Aus diesem Grund werden wir das Phasendiagramm zum Abschluss des Abschnitts über das Eigensystem des Tetraeders ausführlich diskutieren. Es sei an dieser Stelle nur noch auf einen zentralen Punkt hingewiesen. Für die Stabilisierung der ferromagnetischen Phase, repräsentiert durch die Zustände $|E^{1/3}\rangle$, sind sowohl die phononischen Anregungen als auch die Hundsche Kopplung nötig. Adiabatische Beschreibung oder Vernachlässigung der Hundschen Kopplung führt zu einer dominierenden „Mischphase“, gegeben durch $|A_2\rangle$.

5.3. Tetraeder \boxtimes

Als Grundbaustein des Pyrochlor-Gitters dient der Tetraeder. Dieser dreidimensionale Simplex kann in verschiedene Richtungen projiziert werden. Betrachtet man die (111)-Richtung erhält man ein Dreieck mit einem zusätzlichen Gitterpunkt im Schwerpunkt. Die (100)-Richtung liefert eine Plaquette, eine quadratische Anordnung mit Verbindungen zwischen den Gitterplätzen 2–4 und 1–3 (vgl. Abbildung in Tab. 5.6(b)).

Für die Symmetrieeigenschaften zieht man die Tetraedersymmetrie T_d heran. Die Charaktertafel ist in Tabelle 5.6(c) aufgeführt. Vernachlässigt wird dabei, dass sich die lokalen Strukturen und der Spin an jedem Gitterplatz ebenfalls transformieren. Wir verschaffen uns das Transformationsverhalten des Tetraeders. Dabei werden die vier Möglichkeiten der Besetzung durch farbige Markierung der Eckpunkte dargestellt.

Erneut kann aufgrund der Erhaltungsgrößen und des Transformationsverhaltens der Zustände der Hilbertraum gemäß Tabelle 5.6(a) zerlegt und nach irreduziblen Darstellungen Γ_{irrep} klassifiziert werden [4]. Die 256 Zustände der Einfachbesetzung lassen sich demnach in

$$\Gamma_{256} = 35A_1 \oplus A_2 \oplus 20E \oplus 15T_1 \oplus 45T_2 \quad (5.28)$$

zerlegen. Um die Anzahl der Indizes überschaubar zu halten, werden wir den Index 1 bzw. 2 der A - und T -Darstellung später bei der Bezeichnung der Zustände weglassen. Diese werden mit A , E und T gekennzeichnet und, falls nötig, mit oberen Indizes nummeriert. $|T_{1/2/3}\rangle$ wird verwendet, um die drei Basiszustände der T -Darstellung zu benennen.

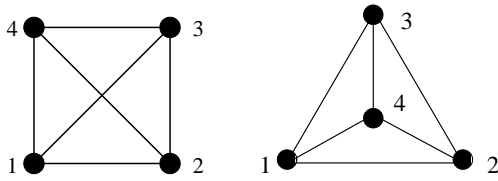
Bezüglich des Spins findet man für das Verhältnis der Singulets, Triplets und Quintetts

$$\Gamma^{\frac{1}{2}} \otimes \Gamma^{\frac{1}{2}} \otimes \Gamma^{\frac{1}{2}} \otimes \Gamma^{\frac{1}{2}} = \Gamma^0 \oplus \Gamma^0 \oplus \Gamma^1 \oplus \Gamma^1 \oplus \Gamma^1 \oplus \Gamma^2. \quad (5.29)$$

S^z	T^z	$\dim(H_{\text{eff}})$	Zerlegung nach Γ_{irrep}	Quint.	Trip.	Sing.
± 2	± 2	4×1	$4A_1$	4	–	–
± 2	± 1	4×4	$4(A_1 \oplus T_2)$	16	–	–
± 1	± 2	4×4	$4(A_1 \oplus T_2)$	4	12	–
± 2	0	2×6	$2(A_1 \oplus E \oplus T_2)$	12	–	–
0	± 2	2×6	$2(A_1 \oplus E \oplus T_2)$	2	6	4
± 1	± 1	4×16	$4(2A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 3T_2)$	16	48	–
± 1	0	2×24	$2(2A_1 \oplus 2E \oplus 2T_1 \oplus 4T_2)$	12	36	–
0	± 1	2×24	$2(2A_1 \oplus 2E \oplus 2T_1 \oplus 4T_2)$	8	24	16
0	0	1×36	$3A_1 \oplus A_2 \oplus 4E \oplus 3T_1 \oplus 5T_2$	6	18	12

$T^z \backslash S$	2 (Quintett)		1 (Triplet)		0 (Singulett)	
± 2	2	$2A_1$	6	$2T_2$	4	$2E$
± 1	8	$2(A_1 \oplus T_2)$	24	$2(A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 2T_2)$	16	$2(E \oplus T_1 \oplus T_2)$
0	6	$A_1 \oplus E \oplus T_2$	18	$A_1 \oplus E \oplus 2T_1 \oplus 3T_2$	12	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2E \oplus T_1 \oplus T_2$

(a) Zerlegung des Hilbertraums



(b) Plaquette und Dreieck

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

 (c) Charaktertafel für T_d -Symmetrie.

Tabelle 5.6.: (a) Zerlegung des 256-dimensionalen Hilbertraums für den Tetraeder unter Verwendung der Erhaltungsgrößen. In der unteren der beiden Tabellen gibt die Zahl in der jeweils ersten Spalte die Anzahl der Quintetts, Triplets und Singulets an. (b) Projektionen des Tetraeders auf Plaquette und Dreieck. (c) Charaktertafel für T_d -Symmetrie [4].

Somit wird der 256-dimensionale Hilbertraum gebildet aus 32 Singulett, 48 Triplett und 16 Quintett.

Im Teilraum $T^z = \pm 2$ erwartet man den Zustand niedrigster Energie für $S = 0$, da auf diese Weise den Elektronen die höchst mögliche Mobilität erlaubt ist. Analog erwartet man im Teilraum $S^z = \pm 2$ den Grundzustand für $T^z = 0$. Dies lässt sich durch Umschreiben des Hamiltonoperators für diese beiden Fälle verifizieren. Wie beim Dimer und beim Δ findet man mit Gl. (5.6) und (5.9)

$$H_{\text{eff}}^{\text{FO}} = \gamma (\vec{S}^2 - 6) \quad \text{und} \quad H_{\text{eff}}^{\text{FM}} = \alpha^- (\vec{T}^2 - (T^z)^2 - 2) + \beta^- ((T^z)^2 - 4) \quad (5.30)$$

und somit ergeben sich die Energieeigenwerte

$T \backslash T^z$	0	± 1	± 2
0	$-2\alpha^- - 4\beta^-$	—	—
1	$-4\beta^-$	$-\alpha^- - 3\beta^-$	—
2	$4(\alpha^- - \beta^-)$	$3(\alpha^- - \beta^-)$	0

(5.31)

mit S aus dem Eigenwert $S(S+1)$ von \vec{S}^2 (analog für \vec{T}^2). Die FO-Eigenwerte finden sich auch in Tabelle 5.9 als A -Quartett, T -Triplett und E -Singulett wieder. Entsprechend sind die FM-Energien identisch zu den sechs Spin-Quintett-Energien aus Tabelle 5.9.

Berechnet werden im folgenden die Energien der gemischten Beiträge und die Eigenzustände. In Abbildung 5.9 ist ein Teil der Tetraeder-Zustände gezeigt. Die Notation der Zustände ist gegeben durch

$$|r\rangle^{T^z S^z} \quad \text{mit} \quad r = 1, \dots, \dim(H_{\text{eff}}^{T^z S^z}) . \quad (5.32)$$

Wir werden zunächst eine Klassifizierung des Hilbertraum nach der Gruppe S_4 vornehmen. Dies erweist sich als sinnvoll, da sich die Gruppe T_d gemäß

$$T_d = C_3 \wedge S_4 \wedge C_s \quad \text{mit} \quad C_3 = \{E, C_{31}^+, C_{31}^-\} , \quad (5.33)$$

$$S_4 = \{E, S_{4z}^+, S_{4z}^-, C_{2z}\} \quad \text{und} \quad C_s = \{E, \sigma_{db}\}$$

zerlegen lässt. Zu jedem Zustand existiert die zugehörige Kramers-entartete Konfiguration $|\bar{r}\rangle^{T^z S^z}$. Für diese gilt an jedem Tetraederplatz $\sigma_i \rightarrow \bar{\sigma}_i$. Analog hierzu sind auch die vibronisch entarteten Konfigurationen $|\tilde{r}\rangle^{T^z S^z}$ ($\gamma_i \rightarrow \bar{\gamma}_i$) und die Kramers- und vibronisch entarteten Zustände $|\tilde{\bar{r}}\rangle^{T^z S^z}$ ($\gamma_i \sigma_i \rightarrow \bar{\gamma}_i \bar{\sigma}_i$) zu berücksichtigen.

Der Zustand $|1\rangle^{22}$ wird von allen Symmetrioperationen der T_d reproduziert und transformiert nach der A -Darstellung. Die Vektorräume V^{20} , V^{02} und V_1^{00} beinhalten eine Klasse von Zuständen, die dadurch charakterisiert sind, dass mindestens eine der Quantenzahlen S^z und T^z 0 ist. Es zeigt sich, dass bei diesen Räumen die oben angeführten entarteten Konfigurationen zur Klassifizierung herangezogen werden müssen. In den Hilberträumen mit $S^z, T^z \neq 0$ ist das nicht nötig und die vierfache Entartung wird durch die oben angegebenen globalen Spin- und Orbital-Operationen sichergestellt.

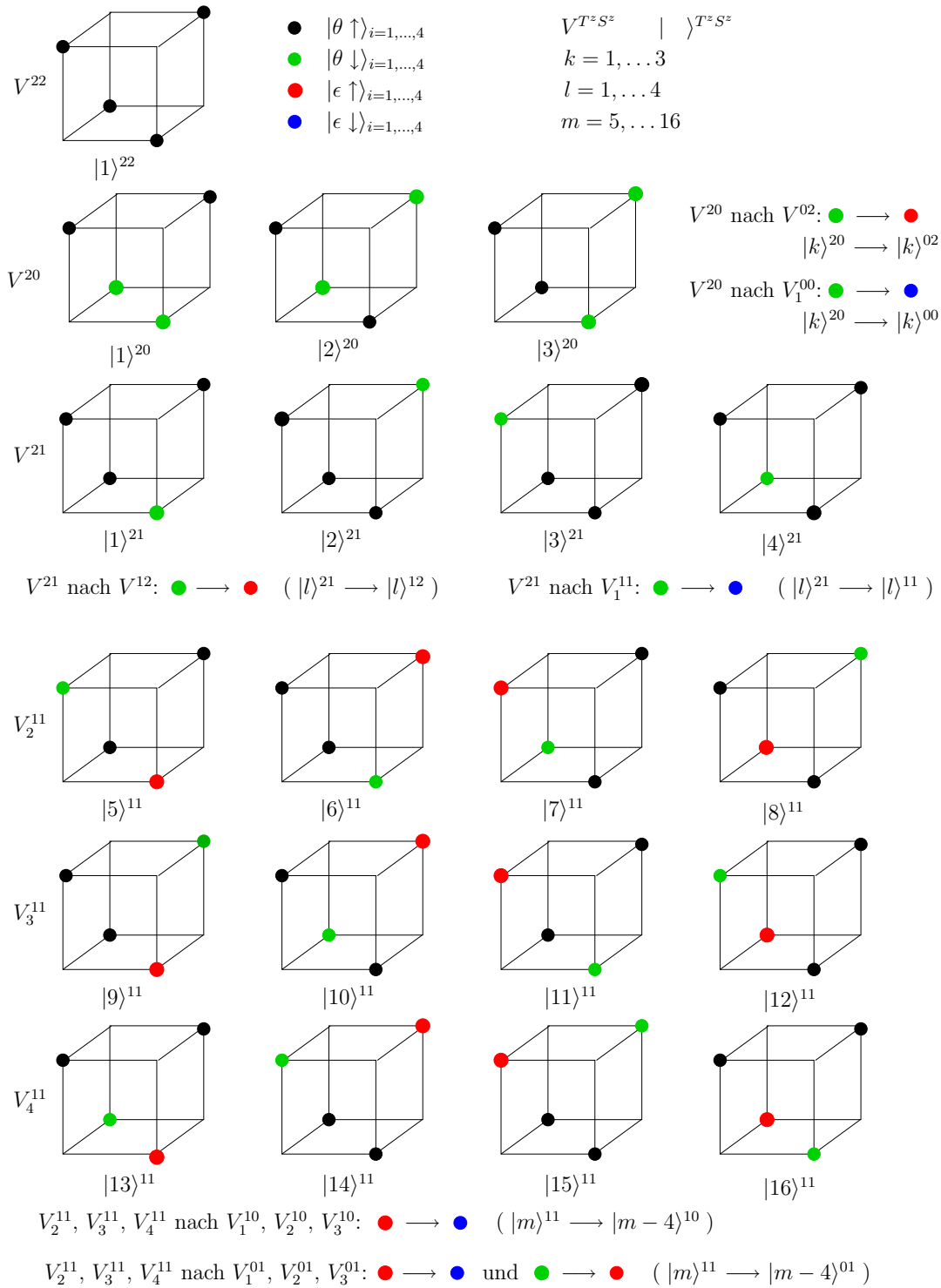


Abbildung 5.9.: Symmetrieklassifizierung der Tetraeder-Zustände. Notation im Text.

	E	S_{4z}^+	S_{4z}^-	C_{2z}
A	1	1	1	1
B	1	-1	-1	1
E	2	0	0	-2
	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

Tabelle 5.7.: Charaktertafel für S_4 -Symmetrie [4] und Matrixdarstellung in der Basis E_u, E_v .

Teilräume V^{20} , V^{02} und V_1^{00}

Zur Klassifizierung der Zustände aus V^{20} sind die drei in Abbildung 5.9 gezeigten Zustände und die zugehörige Kramers-entartete Konfiguration $|\bar{r}\rangle^{20}$ nötig. Analog hierzu muss für V^{02} die vibronisch entartete Konfiguration $|\tilde{r}\rangle^{02}$ und für V_1^{00} die Kramers- und vibronisch entarteten Zustände mit einbezogen werden. Somit ergibt sich jeweils ein sechsdimensionaler Hilbertraum und man findet für die Charakterisierung gemäß S_4

$$\begin{aligned}
 |\mathcal{A}^{1a}\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|1 + \hat{1}\rangle^{T^z S^z} & |\mathcal{B}^{1a}\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|1 - \hat{1}\rangle^{T^z S^z} \\
 |\mathcal{A}^{1b}\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{2}|2 + \hat{2} + 3 + \hat{3}\rangle^{T^z S^z} & |\mathcal{B}^{1b}\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{2}|2 + \hat{2} - 3 - \hat{3}\rangle^{T^z S^z} \\
 |\mathcal{E}_u^1\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{2}|2 - \hat{2} - 3 + \hat{3}\rangle^{T^z S^z} & \text{mit } |\hat{k}\rangle^{20} &= |\bar{k}\rangle^{20}, \quad |\hat{k}\rangle^{02} = |\tilde{k}\rangle^{02} \\
 |\mathcal{E}_v^1\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{2}|-2 + \hat{2} - 3 + \hat{3}\rangle^{T^z S^z} & \text{und } |\hat{k}\rangle^{00} &= |\bar{k}\rangle^{00}.
 \end{aligned} \tag{5.34}$$

Diese Einteilung basierend auf der Gruppe S_4 dient als Ausgangspunkt zur Klassifizierung nach T_d . Dies wird erreicht durch eine zusätzliche Charakterisierung nach der Gruppe C_3 .

$$\begin{aligned}
 |A^i\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{\sqrt{3}}|\mathcal{A}^{1a} + \sqrt{2}\mathcal{A}^{1b}\rangle^{T^z S^z} & |T_1^i\rangle^{T^z S^z} &= |\mathcal{B}^{1a}\rangle^{T^z S^z} \\
 |E_u^i\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{\sqrt{3}}|\mathcal{A}^{1b} - \sqrt{2}\mathcal{A}^{1a}\rangle^{T^z S^z} & |T_2^i\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{E}_u^1 - \mathcal{E}_v^1\rangle^{T^z S^z} \\
 |E_v^i\rangle^{T^z S^z} &= -|\mathcal{B}^{1b}\rangle^{T^z S^z} & |T_3^i\rangle^{T^z S^z} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{E}_u^1 + \mathcal{E}_v^1\rangle^{T^z S^z}
 \end{aligned} \tag{5.35}$$

Der Label $i = 1$ wird im Teilraum V_1^{00} benötigt. In den Teilräumen $V^{20(02)}$ ist eine zusätzliche Nummerierung der Zustände nicht nötig, da sie durch ihre Quantenzahlen T^z und S^z bereits eindeutig bestimmt sind.

Teilräume $V^{21(12)}$ und V_1^{11}

In Analogie zu den Teilräumen V^{20} , V^{02} und V_1^{00} werden durch Operationen der Gruppe C_3 auch in den je vierdimensionalen Unterräumen $V^{21(12)}$ und V_1^{11} keine neuen Zustände

(außerhalb des Teilraums) generiert. Bezüglich der S_4 findet man in Übereinstimmung mit den Zuständen $|2\rangle$, $|\hat{2}\rangle$, $|3\rangle$ und $|\hat{3}\rangle$ in Gl. (5.34)

$$\begin{aligned} |\mathcal{A}^i\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{2}|1+2+3+4\rangle^{T^z S^z} & |\mathcal{E}_u^i\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|1-4\rangle^{T^z S^z} \\ |\mathcal{B}^i\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{2}|1-2-3+4\rangle^{T^z S^z} & |\mathcal{E}_v^i\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|2-3\rangle^{T^z S^z} . \end{aligned} \quad (5.36)$$

Bezieht man nun die C_3 mit ein, ergibt sich eine A - und eine T -Darstellung

$$\begin{aligned} |A^i\rangle^{T^z S^z} &= |\mathcal{A}^i\rangle^{T^z S^z} & |T_1^i\rangle^{T^z S^z} &= |\mathcal{B}^i\rangle^{T^z S^z} \\ |T_2^i\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|-\mathcal{E}_u^i + \mathcal{E}_v^i\rangle^{T^z S^z} \\ |T_3^i\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{E}_u^i + \mathcal{E}_v^i\rangle^{T^z S^z} \end{aligned} \quad (5.37)$$

Wie in Gl. (5.35) ist $i = 1$ im Teilraum V_1^{11} und wird für $V^{21(12)}$ weggelassen.

Teilräume $V_{2/3/4}^{11}$ und $V_{1/2/3}^{01(10)}$

Jeder dieser neun Unterräume transformiert bezüglich der S_4 völlig analog zu $V^{21(12)}$ und V_1^{11} . Symmetrieoperationen der C_3 verknüpfen die drei Räume mit denselben Quantenzahlen, führen aber nicht aus dem zwölfdimensionalen Raum heraus. Die Klassifizierung nach S_4 ergibt

$$\begin{aligned} |\mathcal{A}^i\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{2}(|4i-3\rangle + |4i-2\rangle + |4i-1\rangle + |4i\rangle)^{T^z S^z} \\ |\mathcal{B}^i\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{2}(|4i-3\rangle - |4i-2\rangle - |4i-1\rangle + |4i\rangle)^{T^z S^z} \\ |\mathcal{E}_u^i\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|4i-3\rangle - |4i\rangle)^{T^z S^z} \\ |\mathcal{E}_v^i\rangle^{T^z S^z} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|4i-2\rangle - |4i-1\rangle)^{T^z S^z} . \end{aligned} \quad (5.38)$$

Wie oben steht i für den Index am Vektorraum, also $i = 2, 3, 4$ für $V_{2/3/4}^{11}$ und $i = 1, 2, 3$ für $V_{1/2/3}^{01(10)}$. Für die Zustände aus $V_{2/3/4}^{11}$ findet man unter zusätzlicher Betrachtung der Symmetrieoperationen aus C_3

$$\begin{aligned} |A^2\rangle^{11} &= \frac{1}{\sqrt{3}}|\mathcal{A}^2 + \mathcal{A}^3 + \mathcal{A}^4\rangle^{11} & |T_1^2\rangle^{11} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{A}^2 - \mathcal{A}^3\rangle^{11} \\ |E_u^2\rangle^{11} &= \frac{1}{\sqrt{6}}|2\mathcal{A}^4 - \mathcal{A}^2 - \mathcal{A}^3\rangle^{11} & |T_2^2\rangle^{11} &= \frac{1}{2}|\mathcal{E}_v^2 - \mathcal{E}_u^3 - \mathcal{E}_v^4 + \mathcal{E}_u^4\rangle^{11} \\ |E_v^2\rangle^{11} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{B}^2 - \mathcal{B}^3\rangle^{11} & |T_3^2\rangle^{11} &= \frac{1}{2}|-\mathcal{E}_v^3 - \mathcal{E}_u^2 + \mathcal{E}_v^4 + \mathcal{E}_u^4\rangle^{11} \\ |T_1^3\rangle^{11} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{B}^2 + \mathcal{B}^3\rangle^{11} & |T_1^4\rangle^{11} &= |\mathcal{B}^4\rangle^{11} \\ |T_2^3\rangle^{11} &= \frac{1}{2}|\mathcal{E}_v^2 - \mathcal{E}_u^3 + \mathcal{E}_v^4 - \mathcal{E}_u^4\rangle^{11} & |T_2^4\rangle^{11} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{E}_v^3 - \mathcal{E}_u^2\rangle^{11} \\ |T_3^3\rangle^{11} &= \frac{1}{2}|\mathcal{E}_u^2 + \mathcal{E}_v^3 + \mathcal{E}_v^4 + \mathcal{E}_u^4\rangle^{11} & |T_3^4\rangle^{11} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{E}_v^2 + \mathcal{E}_u^3\rangle^{11} . \end{aligned} \quad (5.39)$$

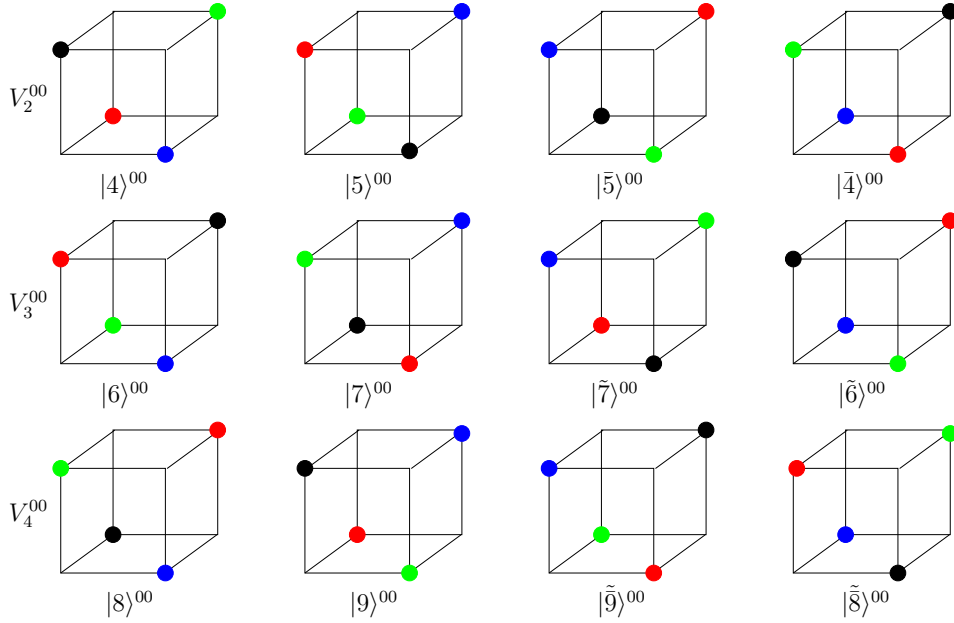


Abbildung 5.10.: Symmetrieklassifizierung der Tetraeder-Zustände mit $S^z = T^z = 0$. Notation im Text und in Abbildung 5.9.

Für die Resultate des Teilraums $V_{1/2/3}^{01(10)}$ sind in Gl. (5.39) die Quantenzahlen S^z und T^z zu ersetzen und jeder innere obere Index an den Zuständen muss um 1 verringert werden. $|T_1^2\rangle^{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{A}^2 - \mathcal{A}^3\rangle^{11}$ ist z. B. durch $|T_1^1\rangle^{01} = \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{A}^1 - \mathcal{A}^2\rangle^{01}$ zu ersetzen.

Teilraum $V_{2/3/4}^{00}$

Es bleiben noch 24 Zustände aus dem Raum $S^z = T^z = 0$ zu klassifizieren. In Abb. 5.10 sind zwölf Zustände dargestellt. Die verbleibenden zwölf Zustände werden wieder durch die globale Spin- und Orbital-Operation generiert, z. B. durch \tilde{V}_2^{00} , \tilde{V}_3^{00} und \tilde{V}_4^{00} . In Analogie zu den Zuständen $|2\rangle^{20}/|3\rangle^{20}$ benötigt man auch in diesem Fall die konjugierten Zustände. Außerdem erkennt man, dass für $\epsilon\downarrow \rightarrow \theta\uparrow$ (blau nach schwarz) die Räume $V_{2/3/4}^{00}$ in $V_{2/3/4}^{11}$ übergehen. Demnach findet man (vgl. Gl. (5.38))

$ \mathcal{A}^i\rangle^{00} = \frac{1}{2} \psi + \phi + \hat{\phi} + \hat{\psi}\rangle^{00}$ $ \mathcal{B}^i\rangle^{00} = \frac{1}{2} \psi - \phi - \hat{\phi} + \hat{\psi}\rangle^{00}$	$ \mathcal{E}_u^i\rangle^{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi - \hat{\psi}\rangle^{00}$ $ \mathcal{E}_v^i\rangle^{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi - \hat{\phi}\rangle^{00}$	<table border="1" style="border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th style="padding: 5px;">i</th> <th style="padding: 5px;">ψ</th> <th style="padding: 5px;">ϕ</th> <th style="padding: 5px;">$\hat{\cdot}\rangle$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 5px;">2</td> <td style="padding: 5px;">$4\rangle^{00}$</td> <td style="padding: 5px;">$5\rangle^{00}$</td> <td style="padding: 5px;">$\bar{\cdot}\rangle$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">3</td> <td style="padding: 5px;">$6\rangle^{00}$</td> <td style="padding: 5px;">$7\rangle^{00}$</td> <td style="padding: 5px;">$\sim\rangle$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">4</td> <td style="padding: 5px;">$8\rangle^{00}$</td> <td style="padding: 5px;">$9\rangle^{00}$</td> <td style="padding: 5px;">$\tilde{\cdot}\rangle$</td> </tr> </tbody> </table>	i	ψ	ϕ	$ \hat{\cdot}\rangle$	2	$ 4\rangle^{00}$	$ 5\rangle^{00}$	$ \bar{\cdot}\rangle$	3	$ 6\rangle^{00}$	$ 7\rangle^{00}$	$ \sim\rangle$	4	$ 8\rangle^{00}$	$ 9\rangle^{00}$	$ \tilde{\cdot}\rangle$
i	ψ	ϕ	$ \hat{\cdot}\rangle$															
2	$ 4\rangle^{00}$	$ 5\rangle^{00}$	$ \bar{\cdot}\rangle$															
3	$ 6\rangle^{00}$	$ 7\rangle^{00}$	$ \sim\rangle$															
4	$ 8\rangle^{00}$	$ 9\rangle^{00}$	$ \tilde{\cdot}\rangle$															

Bezieht man die Gruppe C_3 mit ein und klassifiziert nach deren Transformationsverhalten, ergibt sich folgende Charakterisierung nach den irreduziblen A -Darstellungen

$$\begin{aligned} |A^2\rangle^{00} &= \frac{1}{\sqrt{6}}|\mathcal{A}^2 + \tilde{\mathcal{A}}^2 + \mathcal{A}^3 + \bar{\mathcal{A}}^3 + \mathcal{A}^4 + \bar{\mathcal{A}}^4\rangle^{00} \\ |A^3\rangle^{00} &= \frac{1}{\sqrt{6}}|\mathcal{B}^2 + \tilde{\mathcal{B}}^2 + \mathcal{B}^3 + \bar{\mathcal{B}}^3 + \mathcal{B}^4 + \bar{\mathcal{B}}^4\rangle^{00} \end{aligned} \quad (5.40)$$

Die E -Darstellungen sind durch

$$\begin{aligned} |E_u^2\rangle^{00} &= \frac{1}{2\sqrt{3}}|2(\mathcal{A}^2 + \tilde{\mathcal{A}}^2) - (\mathcal{A}^3 + \bar{\mathcal{A}}^3) - (\mathcal{A}^4 + \bar{\mathcal{A}}^4)\rangle^{00} \\ |E_v^2\rangle^{00} &= \frac{1}{2}|(\mathcal{B}^3 + \bar{\mathcal{B}}^3) - (\mathcal{B}^4 + \bar{\mathcal{B}}^4)\rangle^{00} \\ |E_u^3\rangle^{00} &= \frac{1}{2}|-(\mathcal{A}^3 + \bar{\mathcal{A}}^3) + (\mathcal{A}^4 + \bar{\mathcal{A}}^4)\rangle^{00} \\ |E_v^3\rangle^{00} &= \frac{1}{2\sqrt{3}}|2(\mathcal{B}^2 + \tilde{\mathcal{B}}^2) - (\mathcal{B}^3 + \bar{\mathcal{B}}^3) - (\mathcal{B}^4 + \bar{\mathcal{B}}^4)\rangle^{00} \end{aligned} \quad (5.41)$$

gegeben. Für die T -Darstellungen findet man

$$\begin{aligned} |T_1^2\rangle^{00} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{A}^2 - \tilde{\mathcal{A}}^2\rangle^{00} & |T_1^3\rangle^{00} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{B}^2 - \tilde{\mathcal{B}}^2\rangle^{00} \\ |T_2^2\rangle^{00} &= \frac{1}{2}|-\mathcal{E}_u^3 - \bar{\mathcal{E}}_u^3 - \mathcal{E}_v^4 - \bar{\mathcal{E}}_v^4\rangle^{00} & |T_2^3\rangle^{00} &= \frac{1}{2}|-\mathcal{E}_u^3 - \bar{\mathcal{E}}_u^3 + \mathcal{E}_v^4 + \bar{\mathcal{E}}_v^4\rangle^{00} \\ |T_3^2\rangle^{00} &= \frac{1}{2}|-\mathcal{E}_v^3 - \bar{\mathcal{E}}_v^3 + \mathcal{E}_u^4 + \bar{\mathcal{E}}_u^4\rangle^{00} & |T_3^3\rangle^{00} &= \frac{1}{2}|\mathcal{E}_v^3 + \bar{\mathcal{E}}_v^3 + \mathcal{E}_u^4 + \bar{\mathcal{E}}_u^4\rangle^{00} \\ \\ |T_1^4\rangle^{00} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{A}^3 - \bar{\mathcal{A}}^3\rangle^{00} & |T_1^5\rangle^{00} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{B}^3 - \bar{\mathcal{B}}^3\rangle^{00} \\ |T_2^4\rangle^{00} &= \frac{1}{2}|-\mathcal{E}_v^2 - \tilde{\mathcal{E}}_v^2 - \mathcal{E}_u^4 + \bar{\mathcal{E}}_u^4\rangle^{00} & |T_2^5\rangle^{00} &= \frac{1}{2}|\mathcal{E}_v^2 + \tilde{\mathcal{E}}_v^2 - \mathcal{E}_u^4 + \bar{\mathcal{E}}_u^4\rangle^{00} \\ |T_3^4\rangle^{00} &= \frac{1}{2}|\mathcal{E}_u^2 + \tilde{\mathcal{E}}_u^2 - \mathcal{E}_v^4 + \bar{\mathcal{E}}_v^4\rangle^{00} & |T_3^5\rangle^{00} &= \frac{1}{2}|\mathcal{E}_u^2 + \tilde{\mathcal{E}}_u^2 + \mathcal{E}_v^4 - \bar{\mathcal{E}}_v^4\rangle^{00} \\ \\ |T_1^6\rangle^{00} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{A}^4 - \bar{\mathcal{A}}^4\rangle^{00} & |T_1^7\rangle^{00} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathcal{B}^4 - \bar{\mathcal{B}}^4\rangle^{00} \\ |T_2^6\rangle^{00} &= \frac{1}{2}|-\mathcal{E}_u^2 + \tilde{\mathcal{E}}_u^2 - \mathcal{E}_v^3 + \bar{\mathcal{E}}_v^3\rangle^{00} & |T_2^7\rangle^{00} &= \frac{1}{2}|-\mathcal{E}_u^2 + \tilde{\mathcal{E}}_u^2 + \mathcal{E}_v^3 - \bar{\mathcal{E}}_v^3\rangle^{00} \\ |T_3^6\rangle^{00} &= \frac{1}{2}|-\mathcal{E}_v^2 + \tilde{\mathcal{E}}_v^2 + \mathcal{E}_u^3 - \bar{\mathcal{E}}_u^3\rangle^{00} & |T_3^7\rangle^{00} &= \frac{1}{2}|\mathcal{E}_v^2 - \tilde{\mathcal{E}}_v^2 + \mathcal{E}_u^3 - \bar{\mathcal{E}}_u^3\rangle^{00} \end{aligned} \quad (5.42)$$

Um nach T_d zu klassifizieren, muss noch das Transformationsverhalten unter C_s , also unter der Operation σ_{db} , untersucht werden. Es stellt sich heraus, dass die nach S_4 und C_3 klassifizierten Zustände unter σ_{db} die T_d -Charaktertafel erfüllen und gleiche Darstellungen nach der gleichen Matrix transformieren.

Somit sind die 256 Zustände vollständig nach der durch die Tetraeder-Symmetrie vorgegebenen Gruppe T_d klassifiziert und den irreduziblen Darstellungen zugeordnet. Dabei wurde bereits die Erhaltung der z -Komponenten des Gesamtspins und -pseudospins zur Zerlegung in Teilräume verwendet. Zusätzlich steht uns noch der Gesamtspin als Erhaltungsgröße zur Verfügung. \vec{S}^2 kommutiert mit H_{eff} und somit muss eine Basis existieren, die aus Eigenzuständen zu beiden Operatoren gebildet wird. Diese Basis gilt es noch

$$\begin{aligned}
 |A^2\rangle_0^{00} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\begin{array}{c} 4 \quad 3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + \theta \leftrightarrow \epsilon \right) \\
 |E_u\rangle_0^{20} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(-\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right) \quad |E_v\rangle_0^{20} = \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \\
 |E_u\rangle_2^{02} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(-\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right) \quad |E_v\rangle_2^{00} = -\frac{1}{\sqrt{6}} \left(2 \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right) \\
 |E_u\rangle_2^{01} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} - \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} - \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right) \quad |E_v\rangle_2^{01} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right) \\
 |E_u\rangle_2^{00} &= \frac{1}{3\sqrt{2}} \left(2 \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} - 2 \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} - \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} - \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right) \quad |E_v\rangle_2^{02} = \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}
 \end{aligned}$$

$\begin{array}{ll} \text{---} & \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle |\theta\theta\rangle_{ij} \\ \text{---} & \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle |\epsilon\epsilon\rangle_{ij} \\ \text{---} & \frac{1}{\sqrt{2}} |\theta\epsilon - \epsilon\theta\rangle |\uparrow\uparrow\rangle_{ij} \\ \text{---} & \frac{1}{2} |\theta\epsilon - \epsilon\theta\rangle |\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow\rangle_{ij} \\ \text{---} & \frac{1}{\sqrt{2}} |\theta\epsilon - \epsilon\theta\rangle |\downarrow\downarrow\rangle_{ij} \end{array}$

Abbildung 5.11.: Mögliche Grundzustände des Tetraeders. Die Singulets bezüglich zweier Gitterplätze sind nach der Vorschrift $i < j$ geordnet.

zu finden. Hierfür kommen natürlich nur Linearkombination aus Zuständen einer Darstellung Γ (z. B. die E -Darstellung) und mit den gleichen Quantenzahlen T^z und S^z in Frage. Die Zustände dieser Basis, bestehend aus Linearkombinationen der $|\Gamma\rangle^{T^z S^z}$, wird mit $|\Gamma\rangle_S^{T^z S^z}$ bezeichnet und ist in Tabelle 5.8 aufgelistet. Die zugehörigen Eigenwerte sind in Tabelle 5.9 angeführt. Die rot und grün markierten Eigenwerte entsprechen dabei Eigenwerten des \triangle , versehen mit einem Faktor 2. Die Angaben in rot beziehen sich zusätzlich auf die möglichen Grundzustände. Daher findet man für \triangle und \boxtimes ein identisches Phasendiagramm. Dieses Phasendiagramm werden wir im folgenden Abschnitt genauer diskutieren.

5.4. Phasendiagramm

In Abbildung 5.13 ist das Phasendiagramm gezeigt und in nachfolgender Tabelle ein Überblick über die möglichen Grundzustände mit den zugehörigen Energien und Entartungen gegeben. Parameterabhängig sind drei Grundzustände zu diskutieren. Wir wählen eine feste Anregungsenergie des lokalen Spin-Tripletts $U_o - J = \omega_0$ und die $SU(2) \times SU(2)$ -Bedingung für $g = 0$, $U = U_o + J$.

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, findet man bezüglich der möglichen Grundzustände äquivalente Beschreibungen der Phasengrenzen für den \triangle (trimolekularer Komplex in der Dreiecksconfiguration) und den \boxtimes (Tetraeder). Repräsentanten dieser

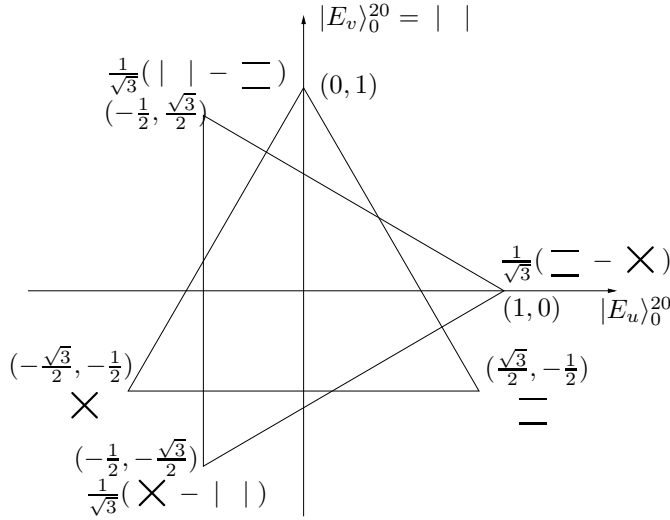


Abbildung 5.12.: Mögliche Linearkombinationen am Beispiel von $|E_{u/v}\rangle_0^{20}$. Die dicken Linien entsprechen den θ -Singulett (vgl. Abb. 5.11).

Zustände für den \boxtimes sind in Abb. 5.11 gezeigt.

Wir werden bei unserer Beschreibung des Phasendiagramms unten rechts beginnen und die entstehenden Phasen mit steigendem U und sinkendem E_p diskutieren. Im Bereich $U < 2E_p$ befinden wir uns im Regime lokal attraktiver Coulomb–Wechselwirkung und erwarten somit einen Grundzustand, der aus doppelt besetzten Gitterplätzen im gleichen Orbital gebildet wird, vergleichbar mit den lokalen Bipolaronen in Kapitel 3. Die Grenze $U = 2E_p$ zwischen lokal repulsiver und attraktiver Coulomb–Wechselwirkung ist durch die grüne Kurve gekennzeichnet. Allerdings kann dieser Bereich im Rahmen unseres effektiven Modells nicht beschrieben werden.

Im Bereich repulsiver Wechselwirkung findet man im Parameterraum eine durch einen ferroorbitalen Spin–Singulett (FO–SS) Zustand charakterisierte Phase. Beim Tetraeder handelt es sich um $|E_{u/v}\rangle_0^{20}$ (vierfach entartet), der Zustand im \triangle ist $|E_{u/v}^2\rangle$ (acht-fach entartet). Somit ist S minimal (Singulett bzw. Duplett) und $|T^z|$ maximal. Im Phasendiagramm liest man ab, dass dieser Bereich direkt an die Kurve $U = 2E_p$ anschließt und damit die repulsive lokale Wechselwirkung im gleichen Orbital in dem Streifen der FO–SS–Phase vergleichsweise schwach ist. In verschiedenen Orbitalen nimmt die Coulomb–Abstoßung durch die Renormierung von $U_o \rightarrow U_o + 2E_p$ mit steigender Elektron–Phonon–Kopplung zu. In diesem Parameterbereich erwartet man daher den größten Beitrag zur Energieabsenkung von intraorbitalen Prozessen ($\propto \gamma$, vgl. Abb. 4.2) und man findet einen FO–SS–Zustand. Minimaler Wert von S gewährleistet eine maximale Anzahl an Bindungen, die zum Energiegewinn beitragen. Bei der Beschränkung auf ein Orbital (Heisenberg–Modell) erhält man für den \boxtimes diese Zustände der E –Darstellung als Grundzustand (z. B. [76]).

Natürlich können auch beliebige Linearkombinationen herangezogen werden. Häufig wird \boxtimes und $| | - -$ betrachtet. Die Linien kennzeichnen Singulett auf der Plaketten–Darstellung des Tetraeders. Mögliche Linearkombinationen sind in Abb. 5.12 aufgezeigt und es gilt $| | + - - + \boxtimes = 0$.

Übersteigt nun U einen gewissen Wert, ist es energetisch günstiger auch orbitale Freiheitsgrade zu berücksichtigen. Dies geschieht durch Bildung eines θ - und eines ϵ -Spin-Singulett im \boxtimes ($|A^2\rangle_0^{00}$ in Abb. 5.11, nicht entartet). Für den \triangle handelt es sich um ein intraorbitales Singulett in γ und der dritte Gitterplatz wird mit einem Elektron in $\bar{\gamma}$ besetzt ($|A_2\rangle$ vierfach entartet). Zwischen den \boxtimes -Singulett bzw. dem \triangle -Singulett und dem dritten Gitterplatz können nun auch interorbitale Prozesse stattfinden. Bei der hier vorgenommenen Parameterwahl befindet sich der $SU(4)$ -Punkt bei $E_p = 0$ und $U = \omega_0$, also im Bereich dieser Phase. Man stellt fest, dass es sich beim nichtentarteten Grundzustand des \boxtimes um das $SU(4)$ -Singulett aus Gl. (4.8) handelt. Wir wollen daher diese Phase in Anlehnung an den Grundzustand des \boxtimes $SU(4)$ -Phase nennen, auch wenn die Bildung dieses Zustands im \triangle nicht möglich ist. Der Zustand im \triangle stellt eine „Vorstufe“ dar. Das erkennt man bereits an der nur durch einen Faktor 2 zu unterscheidenden Energie.

Die Phasengrenze zwischen FO-SS und $SU(4)$ -Singulett wird durch die Gleichung

$$3\alpha^- + \alpha^+ + 3\beta^- + \beta^+ - 2\gamma = 0 \quad (5.43)$$

beschrieben. Erhöht man die Elektron-Phonon-Kopplung verbreitert sich der Bereich der FO-SS-Phase. Dieses Verhalten erkennt man in der vergrößert dargestellten eingezeichneten Abbildung. Im adiabatischen Grenzfall (gestrichelte Kurve) wird die Phasengrenze für $U_o = xU$ und $J = yU$ durch die Gleichung

$$U = 2E_p \left(\frac{3x + y - 2 + \sqrt{4(1+x)^2 + 6(1+x)y + 6y^2}}{x(4-x) + y(y+2)} \right) \xrightarrow{J=0} 2E_p \frac{5}{4-x} \quad (5.44)$$

beschrieben und erfüllt für $U_o < U$ die Bedingung $U > 2E_p$. Hält man, wie im hier betrachteten Fall, $U_o - J = c$ fest und verwendet die $SU(2) \times SU(2)$ -Bedingung für $g = 0$, $U = U_o + J$, ist die Phasengrenze durch

$$U_{\text{ad}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{E_p(5E_p + c)} \quad (5.45)$$

gegeben. Diese Kurve ist in Abb. 5.13 dargestellt und stimmt recht gut mit der exakten Auswertung überein. Mit steigendem $U_o - J = c$ dehnt sich die ferroorbitale Phase zu größeren U -Werten hin aus, wie man an Gl. (5.45) abliest.

An die $SU(4)$ -Phase schließt sich ein Bereich an, dessen \boxtimes -Zustand sich durch gegenüberliegende Bindungen mit orbitalen Singulett und Spin-Tripletts (OS-ST) auszeichnet. Bemerkenswert ist, dass für den Übergang zur OS-ST-Phase sowohl die quantenmechanische Behandlung der Phononen als auch die Hundsche Kopplung notwendig sind. Wie im FO-SS-Fall handelt es sich um Zustände, die der E -Darstellung gehorchen. Der \boxtimes -Zustand ist $|E_{u/v}\rangle_2^{02,01,00}$ (zehnfach entartet), der Zustand im \triangle ist $|E_{u/v}^{1/3}\rangle$ (achtfach entartet). Die Phasengrenze von der $SU(4)$ -Phase zur OS-ST-Phase ist durch

$$\alpha^- + \alpha^+ - \beta^- + \beta^+ + 4\gamma = 0 \quad (5.46)$$

gegeben. Man liest leicht ab, dass aufgrund der positiven Kopplungsparameter diese Grenze für $g = 0$ bzw. im adiabatischen Fall ($\alpha^- = \beta^-$ und $\alpha^+ = \beta^+$) oder für verschwindende Hundsche Kopplung ($\alpha^- = \alpha^+$ und $\beta^- = \beta^+$) nie erreicht wird. Sie ist somit eine Besonderheit des Wechselspiels zwischen dem Jahn–Teller–Effekt und der Hundschen Kopplung. Diese Phase tritt für, im Vergleich zur interorbitalen Anregungsenergie $U_o - J$, starke intraorbitale Coulomb–Wechselwirkung auf. In diesem Bereich ist somit das Ausnutzen der Energieabsenkung der Spin–Tripletts durch die Hundsche Kopplung energetisch günstiger als die Bildung von Spin–Singulett im gleichen Orbital. Daher ist S maximal. $|T^z|$ ist minimal und orbitale Singulett werden gebildet (vgl. Abb. 5.11 für \boxtimes).

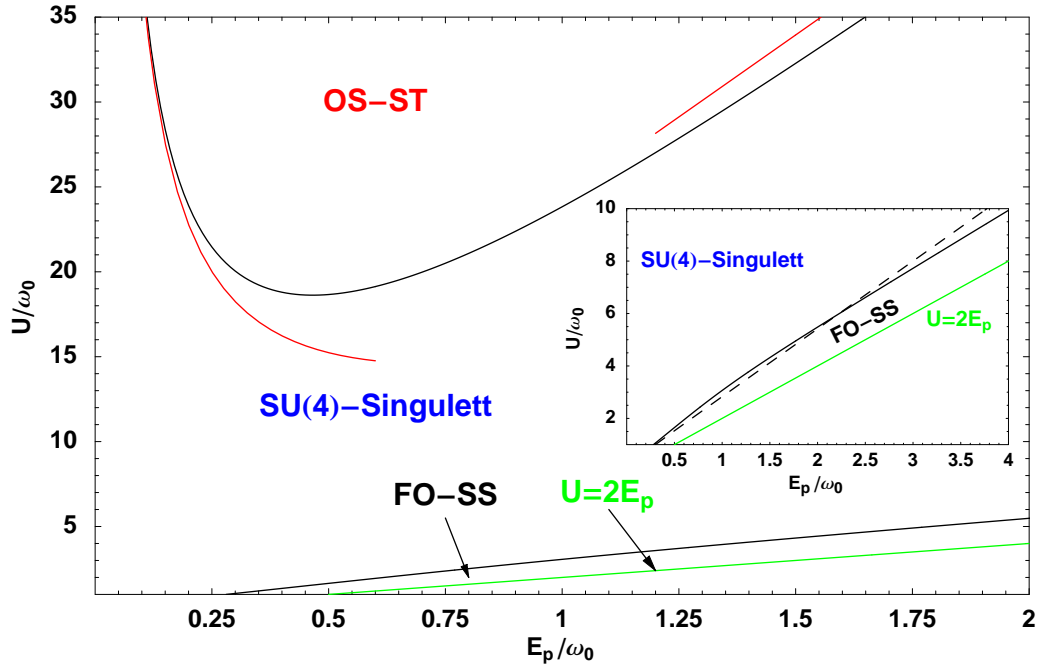
Im Vergleich zum Dimer fallen einige Unterschiede auf. Dort haben wir unterschieden zwischen inter– und intraorbitalen Bipolaronen. Hundsche Kopplung bevorzugt für das interorbitale Bipolaron die FM Spinordnung. Aber auch für $J = 0$ findet man eine stabile Phase. Aufgrund der Beschränkung auf zwei Gitterplätze kann beim Dimer eine Phase mit Energiegewinn durch inter– und intraorbitale Prozesse nicht existieren. Die Phasengrenze vom inter– zum intraorbitalen Bipolaron verläuft gerade durch den Parameterbereich dieser „gemischten“ Phase für den \triangle und den \boxtimes .

5.5. Zusammenfassung

Um einen Einblick in die durch das Wechselspiel der unterschiedlichen Freiheitsgrade generierten Effekte zu bekommen, haben wir das effektive Modell für kleine Systeme ausgewertet.

Das Dimer liefert einen guten Ausgangspunkt, um die Gültigkeit des effektiven Modells mit Hilfe exakter Ergebnisse durch Diagonalisierung des Ausgangsproblems zu prüfen. Zusätzlich bilden die Singulett und Tripletts in Spin und Orbital die Grundbausteine komplexerer Strukturen und die Analyse dieses einfachsten Molekülkomplexes trägt somit zum besseren Verständnis ausgedehnter Strukturen bei. Das Phasendiagramm des Dimers zeigt sowohl bei Behandlung mit exakter Diagonalisierung als auch bei Auswertung des effektiven Modells eine Phasengrenze zwischen intra– und interorbitalen Bipolaronen.

Der in realen Materialien viel diskutierte Einfluss der geometrischen Frustration motiviert die Untersuchung des \triangle und des \boxtimes . Für diese Moleküle ist es unter Verwendung der Erhaltungsgrößen und Berücksichtigung der zugrunde liegenden Symmetrie des Moleküls gelungen, das Eigensystem analytisch zu bestimmen und nach den angeführten Eigenschaften zu klassifizieren. Man findet, dass das Spektrum des \triangle mit einem Faktor 2 versehen im Spektrum des \boxtimes enthalten ist. Da sich die möglichen Grundzustandsenergien des \boxtimes auch im \triangle wiederfinden, erhält man für beiden Strukturen das gleiche Phasendiagramm. In großen Bereichen des Parameterraums ergibt sich als Grundzustand das $SU(4)$ –Singulett, welches man als Grundzustand im isotropen Modell erwartet. Zusätzlich findet man angrenzend an den Bereich attraktiver lokaler Coulomb–Wechselwirkung



Phase	Eigenzustand		Energie	Entartung
FO-SS	\triangle	$ E_{u/v}^2\rangle$	-3γ	8
	\boxtimes	$ E_{u/v}\rangle_0^{20}$	-6γ	4
SU(4)-Singulett	\triangle	$ A_2\rangle$	$-\frac{1}{2}(3\alpha^- + \alpha^+ + 3\beta^- + \beta^+ + 4\gamma)$	4
	\boxtimes	$ A^2\rangle_0^{00}$	$-(3\alpha^- + \alpha^+ + 3\beta^- + \beta^+ + 4\gamma)$	1
OS-ST	\triangle	$ E_{u/v}^{1/3}\rangle$	$-\alpha^- - 2\beta^-$	16
	\boxtimes	$ E_{u/v}\rangle_2^{02,01,00}$	$-2\alpha^- - 4\beta^-$	10

Abbildung 5.13.: Phasendiagramm für \triangle und \boxtimes für $U = U_o + J$ und $U_o - J = \omega_0$. Die Phasengrenzen sind durch die schwarzen Kurven dargestellt. Es existiert eine Orbital-Singulett-Spin-Triplett(OS-ST)-Phase und eine ferroorbitale und antiferroorbitale Spin-Singulett(FO-SS/SU(4))-Phase. Die roten Kurven zeigen die Resultate für die Auswertung der Kopplungsparameter für starke (Gl. (4.3)) und schwache Kopplung (Auswertung bis zum zweiten Summanden). In der eingefügten Abbildung ist die FO-Phase nochmals vergrößert für einen größeren Bereich von E_p gezeigt. Die gestrichelte Kurve stellt das Resultat für den adiabatischen Grenzfall dar (vgl. Gl. (5.45)). Die Tabelle fasst die Grundzustandseigenschaften nochmals zusammen.

eine ferroorbitale Phase. Aufgrund der Ergebnisse des Bipolaronproblems und der Dominanz des Energiegewinns durch Spin–Austausch–Prozesse erwartet man einen Bereich, in dem diese Phase stabil ist. Bemerkenswert ist, dass zusätzlich eine Phase mit ausschließlich interorbitalen Prozessen existiert. Um diese Phase als Grundzustand zu stabilisieren, benötigt man sowohl die Hundsche Kopplung als auch die epW. Adiabatische Näherung führt zum $SU(4)$ –Singulett als Grundzustand in diesem Parameterbereich. An diesem Beispiel erkennt man die Bedeutung der Anisotropie, hervorgerufen durch die nicht adiabatische Behandlung der Phononen.

Quintetts:

$$|A\rangle_2^{22,21,20} = |A\rangle^{22,21,20}$$

$$|A\rangle_2^{12} = |A\rangle^{12}$$

$$|A\rangle_2^{11} = \frac{1}{2}|A^1 + \sqrt{3}A^2\rangle^{11}$$

$$|A\rangle_2^{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}|A^1 + \bar{A}^1\rangle^{10}$$

$$|T_i\rangle_2^{12} = |T_i\rangle^{12}$$

$$|T_i\rangle_2^{11} = \frac{1}{2}|T_i^1 + T_i^4 + \sqrt{2}T_i^3\rangle^{11}$$

$$|T_i\rangle_2^{10} = \frac{1}{\sqrt{6}}|\sqrt{2}(T_i^2 + \bar{T}_i^2) + T_i^3 + \bar{T}_i^3\rangle^{10}$$

$$|A\rangle_2^{02} = |A\rangle^{02}$$

$$|A\rangle_2^{01} = \frac{1}{\sqrt{2}}|A^1 + \tilde{A}^1\rangle^{01}$$

$$|A\rangle_2^{00} = \frac{1}{\sqrt{6}}|2A^2 + A^1 + \bar{A}^1\rangle^{00}$$

$$|E_i\rangle_2^{02} = |E_i\rangle^{02}$$

$$|E_i\rangle_2^{01} = \frac{1}{\sqrt{2}}|E_i^1 + \tilde{E}_i^1\rangle^{01}$$

$$|E_i\rangle_2^{00} = \frac{1}{\sqrt{6}}|2E_i^2 - E_i^1 - \bar{E}_i^1\rangle^{00}$$

$$|T_i\rangle_2^{02} = |T_i\rangle^{02}$$

$$|T_i\rangle_2^{01} = \frac{1}{\sqrt{2}}|T_i^3 - \tilde{T}_i^3\rangle^{01}$$

$$|T_i\rangle_2^{00} = \frac{1}{\sqrt{6}}|2T_i^3 + T_i^1 + \bar{T}_i^1\rangle^{00}$$

Singulets:

$$|E_i\rangle_0^{20} = |E_i\rangle^{20}$$

$$|E_i\rangle_0^{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}|E_i^1 + \bar{E}_i^1\rangle^{10}$$

$$|T_i\rangle_0^{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}|T_i^1 + \bar{T}_i^1\rangle^{10}$$

$$|T_i\rangle_0^{10} = \frac{1}{\sqrt{6}}|T_i^2 + \bar{T}_i^2 - \sqrt{2}(T_i^3 + \bar{T}_i^3)\rangle^{10}$$

$$|A\rangle_0^{00} = \frac{1}{\sqrt{3}}|A^1 + \bar{A}^1 - A^2\rangle^{00}$$

$$|A\rangle_0^{00} = |A^3\rangle^{00}$$

$$|E_i\rangle_0^{00} = \frac{1}{\sqrt{3}}|E_i^1 + \bar{E}_i^1 + E_i^2\rangle^{00}$$

$$|E_i\rangle_0^{00} = |E_i^3\rangle^{00}$$

$$|T_i\rangle_0^{00} = \frac{1}{\sqrt{3}}|T_i^1 + \bar{T}_i^1 - T_i^3\rangle^{00}$$

$$|T_i\rangle_0^{00} = |T_i^2\rangle^{00}$$

Triplets:

$$|T_i\rangle_1^{21} = |T_i\rangle^{21}$$

$$|T_i\rangle_1^{20} = |T_i\rangle^{20}$$

$$|A\rangle_1^{11} = \frac{1}{2}|\sqrt{3}A^1 - A^2\rangle^{11}$$

$$|A\rangle_1^{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}|A^1 - \bar{A}^1\rangle^{10}$$

$$|E_i\rangle_1^{11} = |E_i^2\rangle^{11}$$

$$|E_i\rangle_1^{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}|E_i^1 - \bar{E}_i^1\rangle^{10}$$

$$|T_i\rangle_1^{11} = |T_i^2\rangle^{11}$$

$$|T_i\rangle_1^{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}|T_i^1 - \bar{T}_i^1\rangle^{10}$$

$$|T_i\rangle_1^{21} = \frac{1}{\sqrt{2}}|T_i^1 - T_i^4\rangle^{11}$$

$$|T_i\rangle_1^{20} = \frac{1}{\sqrt{2}}|T_i^2 - \bar{T}_i^2\rangle^{10}$$

$$|T_i\rangle_1^{31} = \frac{1}{2}|T_i^1 + T_i^4 - \sqrt{2}T_i^3\rangle^{11}$$

$$|T_i\rangle_1^{30} = \frac{1}{\sqrt{2}}|T_i^3 - \bar{T}_i^3\rangle^{10}$$

$$|A\rangle_1^{01} = \frac{1}{\sqrt{2}}|A^1 - \tilde{A}^1\rangle^{01}$$

$$|A\rangle_1^{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}|A^1 - \bar{A}^1\rangle^{00}$$

$$|E\rangle_1^{01} = \frac{1}{\sqrt{2}}|E^1 - \tilde{E}^1\rangle^{01}$$

$$|E\rangle_1^{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}|E^1 - \bar{E}^1\rangle^{00}$$

$$|T_i\rangle_1^{01} = \frac{1}{\sqrt{2}}|T_i^1 + \tilde{T}_i^1\rangle^{01}$$

$$|T_i\rangle_1^{00} = |T_i^4\rangle^{00}$$

$$|T_i\rangle_1^{20} = \frac{1}{\sqrt{2}}|T_i^1 - \tilde{T}_i^1\rangle^{01}$$

$$|T_i\rangle_1^{20} = |T_i^6\rangle^{00}$$

$$|T_i\rangle_1^{30} = \frac{1}{\sqrt{2}}|T_i^2 - \tilde{T}_i^2\rangle^{01}$$

$$|T_i\rangle_1^{30} = |T_i^7\rangle^{00}$$

$$|T_i\rangle_1^{40} = \frac{1}{\sqrt{2}}|T_i^3 + \tilde{T}_i^3\rangle^{01}$$

$$|T_i\rangle_1^{40} = \frac{1}{\sqrt{2}}|T_i^1 - \bar{T}_i^1\rangle^{00}$$

$$|T_i\rangle_1^{50} = \frac{1}{\sqrt{2}}|T_i^2 + \tilde{T}_i^2\rangle^{01}$$

$$|T_i\rangle_1^{50} = |T_i^5\rangle^{00}$$

Tabelle 5.8.: Eigenzustände $|\Gamma\rangle_S^{T^z S^z}$ von \tilde{S}^2 und H_{eff} mit symmetrieadaptierter Basis.

Zustände	Energien
$ A\rangle_2^{22,21,20}$	0
$ A\rangle_2^{12,11,10}$	$3(\alpha^- - \beta^-)$
$ T_i\rangle_2^{12,11,10}$	$-\alpha^- - 3\beta^-$
$ A\rangle_2^{02,01,00}$	$4(\alpha^- - \beta^-)$
$ E_i\rangle_2^{02,01,00}$	$-2(\alpha^- + 2\beta^-)$
$ T_i\rangle_2^{02,01,00}$	$-4\beta^-$
$ T_i\rangle_1^{21,20}$	-4γ
$ A\rangle_1^{11,10}$	$\alpha^- + 2\alpha^+ - \beta^- - 2\beta^+$
$ E_i\rangle_1^{11,10}$	$-\frac{1}{2}(\alpha^- - \alpha^+ + 5\beta^- + \beta^+ + 6\gamma)$
$ T_i^1\rangle_1^{11,10}$	$-\frac{1}{2}(3\alpha^- + \alpha^+ + 5\beta^- + \beta^+ + 6\gamma)$
$ T_i^2\rangle_1^{11,10}$	$\begin{pmatrix} k & l \\ l & m \end{pmatrix}$
$ T_i^3\rangle_1^{11,10}$	
$ A\rangle_1^{01,00}$	$2(\alpha^- + \alpha^+ - \beta^- - \beta^+)$
$ E_i\rangle_1^{01,00}$	$-\alpha^- - \alpha^+ - 2\beta^- - 2\beta^+$
$ T_i^1\rangle_1^{01,00}$	$-2\alpha^- - 3\beta^- - \beta^+ - 2\gamma$
$ T_i^2\rangle_1^{01,00}$	$-\alpha^- - \alpha^+ - 3\beta^- - \beta^+ - 2\gamma$
$ T_i^3\rangle_1^{01,00}$	$\alpha^- + \alpha^+ - 3\beta^- - \beta^+ - 2\gamma$
$ T_i^4\rangle_1^{01,00}$	$\begin{pmatrix} q & r \\ r & p \end{pmatrix}$
$ T_i^5\rangle_1^{01,00}$	
$ E_i\rangle_0^{20}$	-6γ
$ E_i\rangle_0^{10}$	$\frac{3}{2}(\alpha^- - \alpha^+ - \beta^- - \beta^+ - 2\gamma)$
$ T_i^1\rangle_0^{10}$	$-\frac{1}{2}(3\alpha^- + \alpha^+ + 3\beta^- + 3\beta^+ + 6\gamma)$
$ T_i^2\rangle_0^{10}$	$\frac{1}{2}(\alpha^- + 3\alpha^+ - 3\beta^- - 3\beta^+ - 6\gamma)$
$ A^1\rangle_0^{00}$	$\alpha^- + 3\alpha^+ - \beta^- - 3\beta^+$
$ A^2\rangle_0^{00}$	$-3\alpha^- - \alpha^+ - 3\beta^- - \beta^+ - 4\gamma$
$ E_i^1\rangle_0^{00}$	$\begin{pmatrix} u & w \\ w & v \end{pmatrix}$
$ E_i^2\rangle_0^{00}$	
$ T_i^1\rangle_0^{00}$	$-\beta^- - 3\beta^+$
$ T_i^2\rangle_0^{00}$	$-3\beta^- - \beta^+ - 4\gamma$

$$k = -\frac{\alpha^-}{2} + \frac{\alpha^+}{2} - \frac{3\beta^-}{2} - \frac{3\beta^+}{2} - \gamma$$

$$m = 2\alpha^- - \alpha^+ - 2\beta^- - \beta^+ - 2\gamma$$

$$l = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha^- + \alpha^+ - \beta^- + \beta^+ - 2\gamma)$$

$$q = -2\beta^- - 2\beta^+$$

$$p = 2\alpha^- - 3\beta^- - \beta^+ - 2\gamma$$

$$r = \sqrt{2}(\alpha^- - \alpha^+)$$

$$u = -\frac{\alpha^-}{2} - \frac{3\alpha^+}{2} - \beta^- - 3\beta^+$$

$$v = \frac{3\alpha^-}{2} + \frac{\alpha^+}{2} - 3\beta^- - \beta^+ - 4\gamma$$

$$w = \frac{3}{2}(\alpha^- - \alpha^+)$$

Tabelle 5.9.: Eigensystem zu H_{eff} für die Plaquette. Der Index i steht für 1, 2, 3 bei den T - und für u, v bei den E -Zuständen. Die rot und grün markierten Eigenwerte entsprechen den doppelten Eigenwerten des \triangle . Rote Schrift kennzeichnet die möglichen Grundzustände.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben uns in dieser Arbeit mit den durch die gegenseitige Beeinflussung mikroskopischer Freiheitsgrade hervorgerufenen Effekten beschäftigt. Vielfach wird sowohl die Betrachtung der Kramers- als auch orbitaler Entartung herangezogen, um komplexe Ordnungsphänomene bezüglich der magnetischen und orbitalen Eigenschaften in Festkörpern zu erklären. Häufig wird dabei das Hauptaugenmerk auf rein elektronische Korrelationen gelegt.

Wir haben untersucht, in welcher Weise die Interaktion der Elektronen mit dem Gitter neue Aspekte in die bereits komplexe Physik der rein elektronischen Freiheitsgrade bringt. Die vorliegende elektronische Entartung führt uns in diesen Systemen zur Behandlung des Jahn-Teller-Effekts. Aufgrund des unendlich dimensionalen Raums der phononischen Anregungen ist im allgemeinen bereits bei der Ankopplung an zwei Moden, wie z. B. beim $E \otimes e$ -Jahn-Teller-Effekt, eine Lösung des lokalen Problems nicht mehr möglich. Um störungstheoretische Methoden zugänglich zu machen, haben wir die Konfiguration des $E \otimes \beta$ -Jahn-Teller-Effekts gewählt. Wie in der Einleitung erwähnt, ist dieser Zugang auch bei Ankopplung an zwei Moden im Rahmen des $T \otimes e$ -Jahn-Teller-Effekts möglich.

Der Einführung des Modells in Kapitel 2 folgt eine auf der Spin-Algebra basierende Symmetrieanalyse. Die Wechselwirkungen wurden hinsichtlich ihrer Symmetriebrechung untersucht, um die Erhaltungsgrößen einordnen zu können und diese zur Klassifizierung heranzuziehen.

Ersten Einblick in die Physik der Systeme mit Jahn-Teller-Effekt und Korrelationen haben wir uns bei der Behandlung des Bipolaron-Problems in Kapitel 3 verschafft. Die Betrachtung zweier Polaronen auf einem Gitter im Grenzfall starker Kopplung ($E_p/\omega_0 \gg 1$) hat ergeben, dass in diesem Regime aufgrund des exponentiell gedämpften Austauschbeitrags die Energie der freien Polaronen immer geringer ist, als der Energiegewinn des interorbitalen Bipolarons. Es ist bekannt, dass im Holstein-Hubbard-Modell trotz effektiv repulsiver Wechselwirkung eine stabile Phase eines benachbarten Bipolarons existiert. Das zugehörige Phasendiagramm bleibt bei Betrachtung des auf orbitale Entartung erweiterten Hubbard-Modells mit $E \otimes \beta$ -Jahn-Teller-Kopplung erhalten. Jedoch sind die Grundzustände (benachbartes Bipolaron und freie Polaronen) aufgrund des zusätzlichen orbitalen Freiheitsgrades höher entartet.

Der Behandlung der Situation des „fast leeren“ Gitters folgt die Betrachtung des Hamiltonoperators bei viertel Füllung, also einem Elektron pro Gitterplatz (Kapitel 4). Unter der Bedingung, dass die Anregungsenergien aus dem Grundzustand die Hüpfra-

te dominieren, wurde ein effektives Modell entwickelt. Bekanntestes Beispiel solch einer Entwicklung ist der Übergang vom Ein-Band-Hubbard-Modell zu einem effektiven Heisenberg-Modell. Der zusätzliche Freiheitsgrad der orbitalen Entartung resultiert in einem Spin-Orbital-Modell. Diese effektiven Modelle wurden von Kugel und Khomskii eingeführt und sind für elektronische Freiheitsgrade in der Literatur vielfach diskutiert.

Wir haben uns die Frage gestellt, wie die phononischen Freiheitsgrade die bekannten elektronischen Modelle verändern. Die Phononen finden über modifizierte Kopplungsparameter Eingang in die Theorie. Während intraorbitale Prozesse ($\propto \gamma$) wenig beeinflusst werden, stellt sich die Situation für interorbitale Prozesse ($\propto \alpha, \beta$) anders dar. Die Berücksichtigung der Gitterdynamik bewirkt anisotrope Beiträge zum Energiegewinn, hervorgerufen durch algebraische und exponentielle Dämpfung mit E_p für Erhaltung und Änderung der Verzerrungskonfiguration des Gitters durch den Austausch-Prozess.

Bemerkenswerterweise spiegeln sich diese Phänomene bei adiabatischer Behandlung des Problems nicht wider. Im Rahmen einer adiabatischen Theorie, d. h. die Betrachtung der Verzerrungen ohne Dynamik, ergibt die Elektron-Phonon-Wechselwirkung eine Renormierung der Coulomb-Wechselwirkungen. Intraorbital wird U verringert, während U_o ansteigt. Diese Betrachtungsweise führt im Vergleich zur phononischen Beschreibung somit auf eine Überschätzung des Energiegewinns durch intraorbitale Prozesse und kann die Anisotropie interorbitaler Vorgänge und das exponentielle „Quenchen“ nicht reproduzieren.

Auch die Symmetrieanalyse zeigt deutliche Unterschiede auf. Ausgangspunkt stellt das $SU(4)$ -Modell dar. Sukzessive wird diese Symmetrie durch die Kopplungen gebrochen. Im Fall endlicher Elektron-Phonon-Wechselwirkung und beliebiger elektronischer Kopplung findet man im orbitalen Sektor stets eine Reduzierung auf $U(1)$, während, in Analogie zum rein elektronischen Spin-Orbital-Modell, im adiabatischen Grenzfall durch geeignete Parameterwahl höhere Symmetrien bis hin zur $SU(4)$ reproduzierbar sind.

Wie sich diese Effekte bei Auswertung des effektiven Modells in molekularen Systemen äußern, wurde in Kapitel 5 untersucht. Zunächst wurde das effektive Modell für das Dimer ausgewertet und mit Ergebnissen der exakten Diagonalisierung verglichen. Dieses einfache System wurde verwendet, um die Art der Kopplungen im mikroskopischen und im effektiven Modell zu studieren. Da die Bildung freier Polaronen nicht gegeben ist, findet man neben dem lokalen und intraorbitalen Bipolaron im Spin-Singulett-Zustand, der in Analogie zum benachbarten Bipolaron steht, einen weiteren stabilen Grundzustand: das interorbitale Bipolaron. Auch ohne Elektron-Phonon-Wechselwirkung stellt dieser Zustand aufgrund der niedrigsten Anregungsenergie $U_o - J$ den Grundzustand dar. Die Hundsche Kopplung favorisiert das Spin-Triplett, während orbital ein Singulett vorliegt.

Um auch geometrischer Frustration, wie sie z. B. in Dreiecks- und Pyrochlorgittern auftritt, Rechnung zu tragen, haben wir deren Grundbausteine, den trimolekularen Komplex (\triangle) und den Tetraeder (\boxtimes), untersucht. Durch Verwendung der Erhaltungsgrößen und Einbeziehung der zugrunde liegenden Symmetrieeigenschaften der Komplexe ist es

gelungen, das Eigensystem analytisch zu berechnen. Wir fanden, dass das Spektrum des \triangle mit einem Faktor 2 im Spektrum des \boxtimes enthalten ist und auch die möglichen Grundzustandsenergien enthält. Daher ergibt sich das gleiche Phasendiagramm für beide Strukturen mit vier Bereichen. Der Bereich effektiv attraktiver Coulomb–Wechselwirkung wird im Rahmen unseres Modells nicht beschrieben, da Doppelbesetzung als energetisch günstigster Zustand erwartet wird. Angrenzend ergibt sich eine ferroorbitale Phase, deren Zustände aufgrund von Spin–Austausch–Prozessen energetisch bevorzugt werden. In einem weiten Bereich des Phasendiagramms stellt das $SU(4)$ –Singulett den Grundzustand dar. Bemerkenswert ist die Ausbildung einer Spin–Triplett–Phase. Der Energiegewinn findet dort ausschließlich über interorbitale Prozesse statt. Als Grundzustand kommt diese Phase nur bei phononischer und nicht adiabatischer Behandlung des Problems unter Einbeziehung der Hundschen Kopplung in Frage.

Für auf diesen Ergebnissen aufbauende weiterführende Arbeiten bieten sich einige Optionen an. Da das Spektrum der untersuchten Moleküle exakt bekannt ist, können leicht thermodynamische Größen, z. B. Spin– und orbitale Korrelationsfunktionen, berechnet werden, um Einblick in das temperaturabhängige Verhalten dieser Strukturen zu erlangen. Zum anderen ist die Vergrößerung der betrachteten Systeme und die Erweiterung auf Gitter unabdingbar zur Beschreibung realer Materialien. Die Molekularfeldnäherung bietet hierfür eine Möglichkeit. Einige Ergebnisse hierzu mit einem einfachen Produktansatz sind in Anhang G angegeben. Man findet zwei Phasen mit ferromagnetischen/antiferroorbitalen Strukturen und umgekehrt. Die Phasengrenze ist durch $\gamma = \beta^-$ gegeben und zeigt das wiederkehrende Wechselspiel des Energiegewinns durch intra– und interorbitale Prozesse. Eine störungstheoretische Behandlung des Heisenberg–Modells auf dem Pyrochlorgitter wurde z. B. in Ref. [77] verwendet, unter der Annahme, dass die Austauschkopplung innerhalb der Tetraeder deutlich größer ist, als zwischen den Tetraedern. Als Grundzustand wurde eine Spinflüssigkeit identifiziert. Eine weitere Möglichkeit der Erweiterung der Ergebnisse stellt die Betrachtung des $T \otimes e$ –Jahn–Teller–Effekts dar. In Anhang A ist die Lang–Firsov–Transformation und somit die Lösung des lokalen Hamiltonoperators angegeben. In Analogie zu unserem Modell kann ebenfalls ein $T = 1$ –Spin–Orbital–Modell abgeleitet und ausgewertet werden.

A. Transformation des $T \otimes e$ -Jahn-Teller-Effekts und Generatoren der $SU(3)$

Für den lokalen $T \otimes e$ -JT-Effekt ergibt sich die Kopplung [9]

$$H_{T \otimes e} = \omega_0 (b_\theta^+ b_\theta + b_\epsilon b_\epsilon) + g\omega_0 (q_\theta \mathcal{E}_\theta + q_\epsilon \mathcal{E}_\epsilon). \quad (\text{A.1})$$

Die Matrixdarstellung für die \mathcal{E}_γ -Matrizen ist am Ende dieses Anhangs gegeben. Diese beiden Matrizen können als die beiden Diagonalmatrizen der $SU(3)$ aufgefasst werden. Auch die sechs Nichtdiagonalmatrizen und somit alle acht Generatoren der $SU(3)$ sind angegeben und nach ihrem Transformationsverhalten klassifiziert [9, 36]. Die Anwendung der modifizierten Lang–Firsov Transformation

$$U_{T \otimes e} = U_\theta U_\epsilon \quad \text{mit} \quad U_\gamma = \exp(g(b_\gamma^+ + b_\gamma)\mathcal{E}_\gamma) \quad (\text{A.2})$$

führt zum Verschwinden des Kopplungsterms und ergibt für die phononischen Operatoren $U^{-1}b_\gamma^{(+)}U = b_\gamma^{(+)} + \mathcal{E}_\gamma$. Für die elektronischen Operatoren findet man

$$\begin{aligned} U_\theta^{-1}c_\xi U_\theta &= c_\xi \exp\left(\frac{1}{2}g(b_\theta^+ - b_\theta)\right) & U_\epsilon^{-1}c_\zeta U_\epsilon &= c_\zeta \exp\left(\frac{\sqrt{3}}{2}g(b_\epsilon^+ - b_\epsilon)\right) \\ U_\theta^{-1}c_\eta U_\theta &= c_\eta \exp\left(\frac{1}{2}g(b_\theta^+ - b_\theta)\right) & U_\epsilon^{-1}c_\eta U_\epsilon &= c_\eta \exp\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}g(b_\epsilon^+ - b_\epsilon)\right) \\ U_\theta^{-1}c_\zeta U_\theta &= c_\zeta \exp(-g(b_\theta^+ - b_\theta)) & U_\epsilon^{-1}c_\zeta U_\epsilon &= c_\zeta. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Anwendung der Transformation auf $H_{T \otimes e}$ ergibt wieder den Beitrag der harmonischen Oszillatoren, während der Kopplungsterm verschwindet und ein elektronischer Term

$$-2E_p (\mathcal{E}_\theta^2 + \mathcal{E}_\epsilon^2) = -2E_p \sum_{\gamma=\xi\eta\zeta} (n_\gamma + 2n_{\gamma\uparrow}n_{\gamma\downarrow}) + E_p \sum_{\gamma \neq \gamma'} n_\gamma n_{\gamma'} \quad (\text{A.4})$$

auftritt. Dieser renormiert im Rahmen eines Hubbard-Modells für drei orbitale Freiheitsgrade die Kopplungsparameter. Die effektiven intra- und interorbitalen Coulomb-Wechselwirkungen liest man direkt an Gleichung (A.4) ab. Es ergibt sich $U^{\text{eff}} = U - 4E_p$ und $U_o^{\text{eff}} = U + 2E_p$. Die Hundsche Kopplung bleibt unverändert. Der Beitrag des Hüpfens wird analog zum $E \otimes \beta$ -Fall mit Verzerrungsoperatoren versehen und liefert

$$\tilde{H}_t^{T \otimes e} = -t \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} \sum_{\gamma=\xi\eta\zeta} c_{i\gamma\sigma}^+ c_{j\gamma\sigma} X_{i\gamma}^+ X_{j\gamma} \quad (\text{A.5})$$

$$\text{mit} \quad X_{i\xi/\eta} = \exp\left(-\frac{1}{2}g(b_{i\theta}^+ - b_{i\theta}) \mp \frac{\sqrt{3}}{2}g(b_{i\epsilon}^+ - b_{i\epsilon})\right) \quad \text{und} \quad X_{i\zeta} = \exp(g(b_{i\theta}^+ - b_{i\theta}))$$

$$\underline{E_g}: \quad \frac{1}{2}\lambda_8 = \frac{1}{\sqrt{3}}\mathcal{E}_\theta = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \mathcal{E}_\theta^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}$$

$$\frac{1}{2}\lambda_3 = -\frac{1}{\sqrt{3}}\mathcal{E}_\epsilon = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{E}_\epsilon^2 = \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\underline{T_{2g}}: \quad -\lambda_6 = \tau_\xi = - \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \tau_\xi^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$-\lambda_4 = \tau_\eta = - \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tau_\eta^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$-\lambda_1 = \tau_\zeta = - \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tau_\zeta^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\underline{T_{1g}}: \quad \lambda_7 = \mathcal{L}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\mathbf{i} \\ 0 & \mathbf{i} & 0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{L}_x^2 = \tau_\xi^2$$

$$-\lambda_5 = \mathcal{L}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \mathbf{i} \\ 0 & 0 & 0 \\ -\mathbf{i} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{L}_y^2 = \tau_\eta^2$$

$$\lambda_2 = \mathcal{L}_z = \begin{pmatrix} 0 & -\mathbf{i} & 0 \\ \mathbf{i} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{L}_z^2 = \tau_\zeta^2$$

B. Erläuterungen zur $SU(4)$ -Symmetrie

Aus Gründen der Übersichtlichkeit beschränken wir uns hier nur auf lokale Operatoren und lassen den Gitterplatzindex \mathbf{i} weg. Zwischen den in Abschnitt 2.1 definierten Operatoren S_m^n und den Spin-, Pseudospin- und Π -Operatoren besteht folgender Zusammenhang

$$\begin{aligned} S_\theta^x &= \frac{1}{2} (S_1^2 + S_2^1) & S_\epsilon^x &= \frac{1}{2} (S_3^4 + S_4^3) \\ S_\theta^y &= -\frac{i}{2} (S_1^2 - S_2^1) & S_\epsilon^y &= -\frac{i}{2} (S_3^4 - S_4^3) \\ S_\theta^z &= \frac{1}{2} (S_1^1 - S_2^2) & S_\epsilon^z &= \frac{1}{2} (S_3^3 - S_4^4) \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

$$\begin{aligned} T_\uparrow^x &= \frac{1}{2} (S_1^3 + S_3^1) & T_\downarrow^x &= \frac{1}{2} (S_2^4 + S_4^2) \\ T_\uparrow^y &= -\frac{i}{2} (S_1^3 - S_3^1) & T_\downarrow^y &= -\frac{i}{2} (S_2^4 - S_4^2) \\ T_\uparrow^z &= \frac{1}{2} (S_1^1 - S_3^3) & T_\downarrow^z &= \frac{1}{2} (S_2^2 - S_4^4) \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

$$\begin{aligned} \Pi^{xx} &= \frac{1}{2} (S_1^4 + S_2^3 + S_3^2 + S_4^1) \\ \Pi^{yx} &= -\frac{i}{2} (S_1^4 + S_2^3 - S_3^2 - S_4^1) \\ \Pi^{zx} &= \frac{1}{2} (S_1^2 + S_2^1 - S_3^4 - S_4^3) = S_\theta^x - S_\epsilon^x \\ \Pi^{xy} &= -\frac{i}{2} (S_1^4 - S_2^3 + S_3^2 - S_4^1) \\ \Pi^{yy} &= -\frac{1}{2} (S_1^4 - S_2^3 - S_3^2 + S_4^1) \\ \Pi^{zy} &= -\frac{i}{2} (S_1^2 - S_2^1 - S_3^4 + S_4^3) = S_\theta^y - S_\epsilon^y \\ \Pi^{xz} &= \frac{1}{2} (S_1^3 - S_2^4 + S_3^1 - S_4^2) = T_\uparrow^x - T_\downarrow^x \\ \Pi^{yz} &= -\frac{i}{2} (S_1^3 - S_2^4 - S_3^1 + S_4^2) = T_\uparrow^y - T_\downarrow^y \\ \Pi^{zz} &= \frac{1}{2} (S_1^1 - S_2^2 - S_3^3 + S_4^4) = S_\theta^z - S_\epsilon^z = T_\uparrow^z - T_\downarrow^z . \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Nun sollen einige Möglichkeiten der Konstruktion der $n^2 - 1$ Generatoren der $SU(n)$ für $n = 4$ vorgestellt werden. Verwendet werden können z. B. die sechs lokalen Spin-

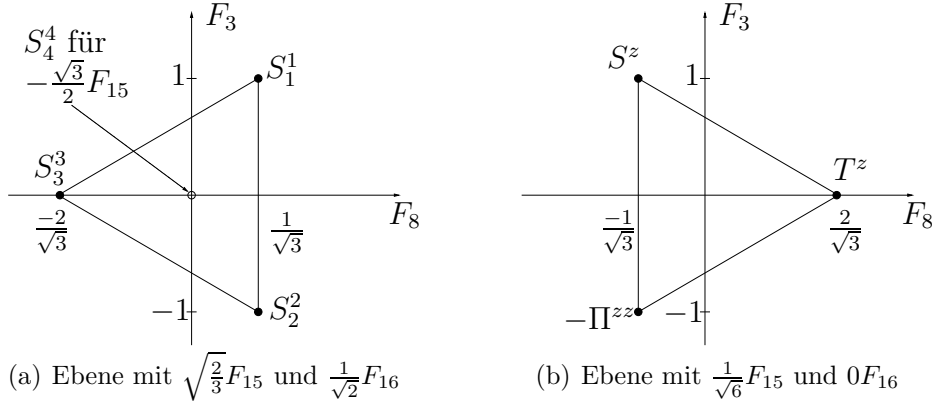


Abbildung B.1.: Darstellung der S_k^k im Raum aufgespannt durch $F_{3,8,15}$. Die S_k^k bilden die Eckpunkten eines regulären Tetraeders. Die F_{16} -Komponente beträgt $\frac{1}{\sqrt{2}}$.

und Pseudospin-Operatoren, $S_\theta^\alpha + S_\epsilon^\alpha$ und $T_\uparrow^\alpha + T_\downarrow^\alpha$, und die neun $\Pi^{\alpha\beta}$ -Operatoren mit $\alpha, \beta = x, y, z$. Dies ist äquivalent zur Betrachtung der Summen und Differenzen der lokalen Operatoren mit Orbital- bzw. Spinindex, $S_\theta^\alpha \pm S_\epsilon^\alpha$ und $T_\uparrow^\alpha \pm T_\downarrow^\alpha$. Daraus lassen sich 11 linear unabhängige Operatoren bilden (siehe Identität bei Π^{zz}). Mit den vier $\Pi^{\alpha\beta}$ -Operatoren mit $\alpha, \beta = x, y$ hat man wieder 15 Generatoren definiert. Betrachten wir nun die Generatoren S_m^n . Es handelt sich um 16 Generatoren der $U(4)$, da die Ladungserhaltung über $\sum_k S_k^k$ einbezogen wurde. Eine weitere Möglichkeit bietet folgende Überlegung. Da die Gruppe $SU(3)$ eine Untergruppe der $SU(4)$ darstellt, können die ersten acht Generatoren durch eine ergänzende vierte Nullspalte und -zeile an die generierenden Matrizen der $SU(3)$ erzeugt werden (siehe Appendix A). Wir verwenden die Notation $F_i = \frac{1}{2}\lambda_i$ mit $i = 1, \dots, 15$. Weitere sechs Generatoren entstehen durch Verschiebung der Nebendiagonalen [36]. Wir benötigen noch eine Diagonalmatrix und wählen

$$F_{15} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.4})$$

Um die Diagonalmatrizen S_k^k und $F_{3,8,15}$ in Beziehung zu setzen fehlt noch die Einheitsmatrix $F_{16} = \frac{1}{2\sqrt{2}}\mathbb{1}_{4 \times 4}$. Die Vorfaktoren sind so gewählt, dass gilt $\text{Sp}(F_i \cdot F_j) = \delta_{ij} \frac{1}{2}$. Drückt man die S_k^k durch die F -Matrizen $F_{3,8,15,16}$ aus, ergibt sich für alle vier Operatoren eine F_{16} -Komponente von $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Im dreidimensionalen Unterraum mit $\frac{1}{\sqrt{2}}F_{16}$, aufgespannt durch $F_{3,8,15}$, liegen die S_k^k auf den Eckpunkten eines regulären Tetraeders, dargestellt in Abb. B.1(a). Die Diagonaloperatoren S^z , T^z und $-\Pi^{zz}$ liegen auf einem gleichseitigen Dreieck in der $F_{8,3}$ -Ebene mit $\frac{1}{\sqrt{6}}F_{15}$ und $0F_{16}$, gezeigt in Abb. B.1(b).

C. Hüpfmatrixelemente

Zu berechnen sind die Beiträge zur zweiten Ordnung Störungstheorie, also allgemein

$$\frac{\langle a_m | \tilde{H}_t | b_k \rangle \langle b_k | \tilde{H}_t | a'_l \rangle}{E_a - E_b} . \quad (\text{C.1})$$

Es gilt $\tilde{A} = A/\omega_0$ mit $A = E_p, U$ und U_o . Umformulierungen und Approximationen der in diesem Anhang auftretenden Summen sind in Anhang D angegeben.

Holstein-Kopplung

Prozess a)

Die Matrixelemente für diesen Prozess sind gegeben durch

$$\begin{aligned} & \sum_{\langle \mathbf{i} \mathbf{j} \rangle \langle \mathbf{i}' \mathbf{j}' \rangle} \langle 0 | c_{\mathbf{m}\downarrow} c_{\mathbf{m}+\mathbf{a}\uparrow} c_{\mathbf{i}\uparrow}^+ c_{\mathbf{j}\uparrow}^+ X_{\mathbf{i}}^+ X_{\mathbf{j}} c_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+1\uparrow}^+ c_{\mathbf{m}\downarrow}^+ | \{n\} \rangle \\ & \quad \times \langle \{n\} | c_{\mathbf{m}\downarrow} c_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+1\uparrow} c_{\mathbf{i}'\uparrow}^+ c_{\mathbf{j}'\uparrow}^+ X_{\mathbf{i}'}^+ X_{\mathbf{j}'} c_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+2\uparrow}^+ c_{\mathbf{m}\downarrow}^+ | 0 \rangle \\ &= \sum_{\langle \mathbf{i} \mathbf{j} \rangle \langle \mathbf{i}' \mathbf{j}' \rangle} \langle 0 | X_{\mathbf{i}}^+ X_{\mathbf{j}} | \{n\} \rangle \delta_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+1\mathbf{j}} \delta_{\mathbf{i}\mathbf{m}+\mathbf{a}} \langle \{n\} | X_{\mathbf{i}'}^+ X_{\mathbf{j}'} | 0 \rangle \delta_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+2\mathbf{j}'} \delta_{\mathbf{i}'\mathbf{m}+\mathbf{a}+1} \\ &= \langle 0 | X_{\mathbf{m}+\mathbf{a}}^+ X_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+1} | \{n\} \rangle \langle \{n\} | X_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+1}^+ X_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+2} | 0 \rangle \\ &= e^{-2\tilde{E}_p} \langle \{n\} | e^{g(b_{\mathbf{m}+\mathbf{a}}^+ - b_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+1}^+)} | 0 \rangle \langle \{n\} | e^{-g(b_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+1}^+ - b_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+2}^+)} | 0 \rangle \quad (\text{C.2}) \\ &= e^{-2\tilde{E}_p} \sum_{i,j,k,l=0}^{\infty} \frac{g^{i+l}(-g)^{j+k}}{i!j!k!l!} \\ & \quad \times \langle \{n\} | (b_{\mathbf{m}+\mathbf{a}}^+)^i (b_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+1}^+)^j | 0 \rangle \langle \{n\} | (b_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+1}^+)^k (b_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+2}^+)^l | 0 \rangle \\ &= e^{-2\tilde{E}_p} \sum_{i,j,k,l=0}^{\infty} \frac{g^{i+l}(-g)^{j+k}}{\sqrt{i!j!k!l!}} \delta_{n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+1}k} \delta_{n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+2}l} \delta_{n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}}i} \delta_{n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+1}j} \delta_{n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}}0} \delta_{n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+2}0} \end{aligned}$$

Insgesamt erhält man für diesen Prozess

$$\begin{aligned}
& - \frac{t^2 e^{-2\tilde{E}_p}}{\omega_0} \sum_{\substack{n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}}, n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+1}, \\ n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+2}=0, \\ \eta \neq 0}}^{\infty} \sum_{ijkl=0}^{\infty} \frac{g^{i+l+j+k} (-1)^{j+k}}{\sqrt{i!j!k!l!} (n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}} + n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+1} + n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+2})} \\
& \quad \times \delta_{n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+1}k} \delta_{n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+2}l} \delta_{n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}}i} \delta_{n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+1}j} \delta_{n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}}0} \delta_{n_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+2}0} \\
& = - \frac{t^2 e^{-2\tilde{E}_p}}{\omega_0} \sum_{\substack{i,j,k,l=0, \\ i+k+l \neq 0}}^{\infty} \frac{g^{i+l+j+k} (-1)^{j+k}}{\sqrt{i!j!k!l!} (i+k+l)} \delta_{kj} \delta_{i0} \delta_{l0} = - \frac{t^2 e^{-2\tilde{E}_p}}{\omega_0} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\tilde{E}_p)^k}{k!k} .
\end{aligned} \tag{C.3}$$

mit der Gesamtphononenzahl η . Der zugehörige Operator ist $\sum_{\mathbf{i}} b_{\mathbf{i}}^+ b_{\mathbf{i}}$.

Prozess b)

Es ergibt sich analog zu a) für die Matrixelemente

$$e^{-2\tilde{E}_p} \langle \{n\} | e^{g(b_{\mathbf{m}+\mathbf{a}}^+ - b_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+1}^+)} | 0 \rangle \langle \{n\} | e^{-g(b_{\mathbf{m}}^+ - b_{\mathbf{m}+1}^+)} | 0 \rangle .$$

Man erkennt an diesem Ausdruck, daß nur für $\mathbf{a} = \mathbf{1}$ ein von Null verschiedener Beitrag auftritt, denn durch das zweite Matrixelemente sind alle Phononenzahlen außer $n_{\mathbf{m}}$ und $n_{\mathbf{m}+1}$ zu Null festgelegt. Prozess b) trägt also nur bei benachbarten Elektronen im Ausgangszustand bei. In diesem Fall ergibt sich ein zu a) äquivalenter Beitrag (vgl. Gl. C.3).

Prozess c)

Dieser Hüpfvorgang erhält die Gitterkonfiguration und man findet für die Matrixelemente

$$e^{-2\tilde{E}_p} | \langle \{n\} | e^{-g(b_{\mathbf{m}+\mathbf{a}+1}^+ - b_{\mathbf{m}+\mathbf{a}}^+)} | 0 \rangle |^2 . \tag{C.4}$$

Dieser Term liefert in zweiter Ordnung Störungstheorie

$$- \frac{t^2 e^{-2\tilde{E}_p}}{\omega_0} \sum_{\substack{k,l=0 \\ k+l \neq 0}}^{\infty} \frac{(\tilde{E}_p)^{k+l}}{k! l! (k+l)} . \tag{C.5}$$

Prozesse d) und e)

Die Matrixelemente für beide Prozesse werden vollkommen analog zu a) und c) berechnet, nur die Nenner enthalten aufgrund der Doppelbesetzung eines Gitterplatzes die renormierte lokale Coulomb–Wechselwirkung $U^{\text{eff}} = U - 2E_{\text{p}}$. Daher ist nun als Anregungszustand auch ein Zustand ohne Phononen ($\eta = 0$) zugelassen. Damit ergibt sich für den die Gitterdeformation ändernden Term aus d)

$$- \frac{t^2 e^{-2\tilde{E}_{\text{p}}}}{\omega_0} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\tilde{E}_{\text{p}})^k}{k! (k + \tilde{U} - 2\tilde{E}_{\text{p}})} , \quad (\text{C.6})$$

und für den konfigurationserhaltenden Beitrag e)

$$- \frac{t^2 e^{-2\tilde{E}_{\text{p}}}}{\omega_0} \sum_{k,l=0}^{\infty} \frac{(\tilde{E}_{\text{p}})^{k+l}}{k! l! (k + l + \tilde{U} - 2\tilde{E}_{\text{p}})} . \quad (\text{C.7})$$

Jahn–Teller–Kopplung

Die Matrixelemente für den Jahn–Teller–Fall berechnen sich vollkommen analog zum Holstein–Fall. Aufgrund des unterschiedlichen Vorzeichens im Exponent der Verschiebungsoperatoren für verschiedene Orbitale ergibt sich dann bei Hüpfen in verschiedenen Orbitalen eine alternierende Summe.

D. Umformung und Approximation der auftretenden Summen

Nachfolgend werden einige nützliche Relationen und Approximationen für die unendlichen Summen, die bei der Analyse des Bipolaron-Problems und als Kopplungsparameter des effektiven Hamiltonoperators auftreten, zusammengestellt. Die bei den Prozessen c) und e) auftretenden Doppelsummen

$$\sum_{\substack{n,m=0 \\ n+m \neq 0}}^{\infty} \frac{(x)^{n+m}}{n! m! (n+m)} \quad \text{bzw.} \quad \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{(x)^{n+m}}{n! m! (n+m+a)} \quad (\text{D.1})$$

können analog zu den Prozessen a), b) und d) auf die Form

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2x)^n}{n! n} \quad \text{bzw.} \quad \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2x)^n}{n! (n+a)}, \quad (\text{D.2})$$

gebracht werden. Die erste Summe kann folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{n,m=0 \\ n+m \neq 0}}^{\infty} \frac{(x)^{n+m}}{n! m! (n+m)} &= \sum_{n,m=1}^{\infty} \frac{(x)^{n+m}}{n! m! (n+m)} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n! n} \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1+m}^{\infty} \frac{x^n}{n (n-m)! m!} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n! n} \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} \left(\sum_{n=m}^{\infty} \frac{x^n}{n (n-m)! m!} - \frac{x^m}{m m!} \right) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n! n} \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n (n-m)! m!} \right) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n n!} \underbrace{\left(\sum_{m=0}^{\infty} \frac{n!}{(n-m)! m!} \right)}_{2^n} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2x)^n}{n n!}. \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

Dieselben Argumente auf die zweite Summe angewandt ergibt

$$\begin{aligned} \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{(x)^{n+m}}{n! m! (n+m+a)} &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} \frac{x^n}{(n+a) (n-m)! m!} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{(n+a) n!} \underbrace{\left(\sum_{m=0}^{\infty} \frac{n!}{(n-m)! m!} \right)}_{2^n} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2x)^n}{(n+a) n!} . \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

Zur Approximation der Summen betrachtet man folgende Relationen. Die mit A gekennzeichneten Formelbezeichnungen beziehen sich auf Referenz [78]. Zu zeigen ist, dass im Limes großer x die Approximationen

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n! n} \stackrel{!}{\approx} \frac{e^x}{x} \quad \text{und} \quad \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n! (n+a)} \stackrel{!}{\approx} \frac{e^x}{x+a} \quad (\text{D.5})$$

gültig sind. Die Abschätzung der ersten Summe findet sich auch bei [79] und ist nachfolgend skizziert.

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n! n} &\approx \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n! (n+1)} \approx \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n! (n+1)} + 1 + \frac{1}{x} \\ &= \sum_{n=-1}^{\infty} \frac{x^n}{(n+1)!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{n-1}}{n!} = \frac{e^x}{x} \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

Für negative Argumente verwendet man die Darstellung mit dem Exponential Integral. Durch Kombination von

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-x)^n}{n! n} = E_1(x) + \gamma + \ln(x) \quad (5.1.11A) \quad \text{und} \quad \frac{1}{x+1} < e^x E_1(x) \leq \frac{1}{x} \quad (5.1.19A)$$

mit $E_1(x) = \int_1^{\infty} dt \frac{e^{-xt}}{t}$, ($\Re x > 0$) ergibt sich $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-x)^n}{n! n} \approx -\frac{e^{-x}}{x} - \gamma - \ln(x)$.

Die zweite Summe läßt sich auch schreiben als

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n! (n+a)} \stackrel{6.5.12A}{=} \frac{e^x}{a} M(1, 1+a, -x) = \frac{e^x}{a} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-x)^n}{(a+1)_n} \quad (\text{D.7})$$

mit den Kummer-Funktionen $M(a, b, x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n}{(b)_n} \frac{x^n}{n!}$ und den Pochhammer Symbolen $(a)_n = a(a+1) \dots (a+n-1)$ wobei $(a)_0 = 1$.

Eine Möglichkeit zur Approximation der Summen, gegeben durch $M(1, 1 + c, x)$, im Fall c und $x \rightarrow \infty$ mit $|x| < |c|$ bietet folgende Überlegung (Gleichung (18) in Abschnitt 6.13.3. in Referenz [80]). Wegen $c \rightarrow \infty$ gilt

$$\frac{1}{(c)_n} = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(c+n)} \approx \frac{1}{c^n} \left(1 - \frac{n(n-1)}{2c} + O(|c|^{-2}) \right) \quad (\text{D.8})$$

und man findet unter Verwendung der geometrischen Reihe mit $\xi = \frac{x}{c}$ und $0 \leq |\xi| \leq 1 - \epsilon$ mit $\epsilon > 0$

$$\begin{aligned} M(1, c, c\xi) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(c\xi)^n}{(c)_n} \approx \sum_{n=0}^{\infty} \xi^n \left(1 - \frac{n(n-1)}{2c} + O(|c|^{-2}) \right) \\ &= \frac{1}{1-\xi} - \frac{1}{2c} \sum_{n=0}^{\infty} n(n-1)\xi^n + O(|c|^{-2}) \\ &= \frac{1}{1-\xi} - \frac{1}{2c} \xi^2 \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{1}{1-\xi} \right) + O(|c|^{-2}) \\ &= \frac{1}{1-\xi} \left(1 - \frac{1}{c} \left(\frac{\xi}{1-\xi} \right)^2 + O(|c|^{-2}) \right). \end{aligned} \quad (\text{D.9})$$

Damit können bei $\theta\epsilon$ -Besetzung folgende Summen approximiert werden

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\tilde{E}_p)^n}{n!(n + \tilde{U}_o + 2\tilde{E}_p)} &\approx \frac{e^{2\tilde{E}_p}}{\tilde{U}_o + 2\tilde{E}_p} \left(\frac{\tilde{U}_o + 2\tilde{E}_p + 1}{\tilde{U}_o + 4\tilde{E}_p + 1} - \frac{4\tilde{E}_p^2}{(\tilde{U}_o + 4\tilde{E}_p + 1)^3} \right) \approx \frac{e^{2\tilde{E}_p}}{\tilde{U}_o + 4\tilde{E}_p}, \\ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\tilde{E}_p^n}{n!(n + \tilde{U}_o + 2\tilde{E}_p)} &\approx \frac{e^{\tilde{E}_p}}{\tilde{U}_o + 2\tilde{E}_p} \left(\frac{\tilde{U}_o + 2\tilde{E}_p + 1}{\tilde{U}_o + 3\tilde{E}_p + 1} - \frac{\tilde{E}_p^2}{(\tilde{U}_o + 3\tilde{E}_p + 1)^3} \right) \approx \frac{e^{\tilde{E}_p}}{\tilde{U}_o + 3\tilde{E}_p}, \\ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\tilde{E}_p)^n}{n!(n + \tilde{U}_o + 2\tilde{E}_p)} &\approx \frac{e^{-\tilde{E}_p}}{\tilde{U}_o + 2\tilde{E}_p} \left(\frac{\tilde{U}_o + 2\tilde{E}_p + 1}{\tilde{U}_o + \tilde{E}_p + 1} - \frac{\tilde{E}_p^2}{(\tilde{U}_o + \tilde{E}_p + 1)^3} \right) \approx \frac{e^{-\tilde{E}_p}}{\tilde{U}_o + \tilde{E}_p}. \end{aligned}$$

Es zeigt sich, dass die Näherung für den verbleibenden Beitrag, gegeben durch den Hüpfprozess e2) bei verschiedener orbitaler Besetzung, funktioniert falls $U_o \approx E_p$. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da $U > 2E_p$ und $U \approx U_o$ gilt. Man findet

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2\tilde{E}_p)^n}{n!(n + \tilde{U}_o + 2\tilde{E}_p)} \approx \frac{e^{-2\tilde{E}_p}}{\tilde{U}_o + 2\tilde{E}_p} \left(\frac{\tilde{U}_o + 2\tilde{E}_p + 1}{\tilde{U}_o + 1} - \frac{4\tilde{E}_p^2}{(\tilde{U}_o + 1)^3} \right) \approx \frac{e^{-2\tilde{E}_p}}{\tilde{U}_o}.$$

Auch die Matrixelemente für den Holstein–Hubbard–Fall lassen sich auf diese Weise abschätzen. Ist U hinreichend groß im Vergleich zu E_p , d. h. $\tilde{U} \gg 2\tilde{E}_p - 1$ und

$\tilde{U} > 4\tilde{E}_p - 1$, ergibt sich

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\tilde{E}_p)^n}{n!(n + \tilde{U} - 2\tilde{E}_p)} &\approx \frac{e^{\tilde{E}_p}}{\tilde{U} - 2\tilde{E}_p} \left(\frac{\tilde{U} - 2\tilde{E}_p + 1}{\tilde{U} - \tilde{E}_p + 1} - \frac{\tilde{E}_p^2}{(\tilde{U} - \tilde{E}_p + 1)^3} \right) \approx \frac{e^{\tilde{E}_p}}{\tilde{U} - \tilde{E}_p} , \\ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\tilde{E}_p)^n}{n!(n + \tilde{U} - 2\tilde{E}_p)} &\approx \frac{e^{2\tilde{E}_p}}{\tilde{U} - 2\tilde{E}_p} \left(\frac{\tilde{U} - 2\tilde{E}_p + 1}{\tilde{U} + 1} - \frac{4\tilde{E}_p^2}{(\tilde{U} + 1)^3} \right) \approx \frac{e^{2\tilde{E}_p}}{\tilde{U}} . \end{aligned}$$

Eine weitere Relation für $a \in \mathbb{N} \setminus \{0\}$ ist hilfreich, da in diesem Fall die unendliche Summe durch eine endliche Summe dargestellt werden kann

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-x)^n}{n! (n + a)} \stackrel{a \in \mathbb{N} \setminus \{0\}}{=} x^{-a} \Gamma(a) \left(1 - e^{-x} \sum_{n=0}^{a-1} \frac{x^n}{n!} \right) . \quad (\text{D.10})$$

Außerdem können die Summe auch als Integral ausgedrückt werden und sie stellen zur unvollständigen Γ -Funktion verwandte Funktionen dar [78]

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma}(a, x) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-x)^n}{n! (n + a)} &\stackrel{6.5.4A}{=} x^{-a} \gamma(a, x) \stackrel{6.5.3A}{=} x^{-a} (\Gamma(a) - \Gamma(a, x)) \\ &\stackrel{6.5.2A}{=} x^{-a} \int_0^x dt e^{-t} t^{a-1} \quad (\Re a > 0) . \end{aligned}$$

E. Herleitung des effektiven Modells

Unser effektives Modell berücksichtigt Hüpfprozesse, die eine Doppelbesetzung erzeugen und anschließend in den einfach besetzten Zustand zurückführen. Hierfür sind sechs angeregte elektronische Zustände $|\beta_{j\lambda}\rangle$ zu betrachten [2], jeder ergänzt durch phononische Anregungszustände $|\{n\}\rangle$. Die Zustände $|\beta_{j\lambda}\rangle$ sind gerade durch die Doppelbesetzung des Gitterplatzes \mathbf{j} und einen leeren benachbarten Platz bestimmt und mit λ gekennzeichnet. Je nach Zustand ergeben sich verschiedene Anregungsenergien E_β : $U - (N + 2)E_p$ für Doppelbesetzung im gleichen Orbital und $U_o \pm J - (N - 2)E_p$ in verschiedenen Orbitalen, jeweils plus phononische Anregungsenergien $n\omega_0$. Die Grundzustandsenergie ist durch $-NE_p$ mit $N = \sum_{i\gamma} n_{i\gamma}$ gegeben. Der effektive Hamiltonoperator ist somit durch

$$H_{\text{eff}} = {}_{\text{ph}}\langle 0 | \tilde{H}_t A \tilde{H}_t | 0 \rangle_{\text{ph}} \quad (\text{E.1})$$

$$\text{mit } A = \sum_{\mathbf{j}} A_{\mathbf{j}} \quad \text{und} \quad A_{\mathbf{j}} = \sum_{\{n\}=0}^{\infty} \sum_{\lambda=1}^6 \frac{|\beta_{j\lambda}\rangle |\{n\}\rangle \langle \{n\}| \langle \beta_{j\lambda}|}{-NE_p - E_\beta}$$

bestimmt, wobei $|0\rangle_{\text{ph}}$ den phononischen Vakuumzustand und $|\{n\}\rangle$ die phononischen Konfigurationen zur Energie $n\omega_0$ beschreibt. Für den Operator $A_{\mathbf{j}}$ findet man gerade den Beitrag der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in \tilde{H}_0 aus Gl. (2.28), wobei die Kopplungsparameter in Phononen-Operatoren übergehen.

$$\begin{aligned} A_{\mathbf{j}} = & B_2 \sum_{\gamma} n_{j\gamma\uparrow} n_{j\gamma\downarrow} + \frac{1}{2} (B_1^{U_o-J} + B_1^{U_o+J}) n_{j\theta} n_{j\epsilon} \\ & - \frac{1}{2} (B_1^{U_o+J} - B_1^{U_o-J}) \left(2\vec{S}_{j\theta} \cdot \vec{S}_{j\epsilon} - \frac{n_{j\theta} n_{j\epsilon}}{2} \right) \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

mit $B_1^{U_o \pm J} = - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\{n\}\rangle \langle \{n\}|}{U_o \pm J + 2E_p + n\omega_0}$ und $B_2 = - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\{n\}\rangle \langle \{n\}|}{U - 2E_p + n\omega_0}$.

Für den effektiven Hamiltonoperator sind nun Terme der Form

$$t^2 c_{i\gamma\sigma}^+ c_{j\gamma\sigma} A_{\mathbf{j}}^{\text{el}} c_{j\alpha\sigma'}^+ c_{i\alpha\sigma'} \langle 0 | X_{i\gamma}^+ X_{j\gamma} A^{\text{ph}} X_{j\alpha}^+ X_{i\alpha} | 0 \rangle \quad (\text{E.3})$$

auszuwerten, wobei mit A^{ph} B_2 und die Linearkombinationen der $B_1^{U_o \pm J}$ gemeint sind und $A_{\mathbf{j}}^{\text{el}}$ den Beitrag der elektronischen Operatoren repräsentiert. Zunächst zum elektronischen Anteil: Mit Hilfe der Relation [2]

$$c_{j\gamma\sigma} A_{\mathbf{j}}^{\text{el}} c_{j\alpha\sigma'}^+ = \left[c_{j\gamma\sigma}, [A_{\mathbf{j}}^{\text{el}}, c_{j\alpha\sigma'}^+]_- \right]_+ \quad (\text{E.4})$$

findet man

$$\begin{aligned}
c_{j\gamma\sigma} A_j c_{j\alpha\sigma'}^+ &= \langle B_1^{U_o-J} \rangle \delta_{\sigma\sigma'} (\delta_{\alpha\gamma} n_{j\bar{\gamma}\sigma} - \delta_{\alpha\bar{\gamma}} c_{j\bar{\gamma}\sigma}^+ c_{j\gamma\sigma}) \\
&+ \frac{1}{2} \langle B_1^{U_o-J} + B_1^{U_o+J} \rangle (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\sigma\sigma'} n_{j\bar{\gamma}\bar{\sigma}} - \delta_{\alpha\bar{\gamma}} \delta_{\sigma\sigma'} c_{j\bar{\gamma}\bar{\sigma}}^+ c_{j\gamma\sigma}) \\
&+ \frac{1}{2} \langle B_1^{U_o+J} - B_1^{U_o-J} \rangle (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\sigma\sigma'} c_{j\bar{\gamma}\bar{\sigma}}^+ c_{j\gamma\sigma} - \delta_{\alpha\bar{\gamma}} \delta_{\sigma\sigma'} c_{j\bar{\gamma}\bar{\sigma}}^+ c_{j\gamma\bar{\sigma}}) \\
&+ \langle B_2 \rangle \delta_{\alpha\gamma} (\delta_{\sigma\sigma'} n_{j\gamma\bar{\sigma}} - \delta_{\sigma\bar{\sigma}'} c_{j\gamma\bar{\sigma}}^+ c_{j\gamma\sigma}) ,
\end{aligned} \tag{E.5}$$

wobei $\langle \rangle$ das Matrixelement aus Gleichung (E.3) bezeichnet. Für den phononischen Anteil sind zwei Fälle zu unterscheiden, nämlich gleiche ($\alpha = \gamma$) und verschiedene ($\alpha = \bar{\gamma}$) orbitale Indizes.

$$\begin{aligned}
\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\langle 0 | X_{i\gamma}^+ X_{j\gamma} | \{n\} \rangle \langle \{n\} | X_{j\bar{\gamma}}^+ X_{i\bar{\gamma}} | 0 \rangle}{a+n} &= e^{-2\tilde{E}_p} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2\tilde{E}_p)^n}{n!(n+a)} \quad \text{und} \\
\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\langle 0 | X_{i\gamma}^+ X_{j\gamma} | \{n\} \rangle \langle \{n\} | X_{j\gamma}^+ X_{i\gamma} | 0 \rangle}{a+n} &= e^{-2\tilde{E}_p} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\tilde{E}_p)^n}{n!(n+a)} .
\end{aligned} \tag{E.6}$$

a bezeichnet die elektronischen Anregungsenergien in Einheiten ω_0 . Die Beiträge aus Gl. (E.6) werden die neuen, durch die Phononen renormierten, Kopplungsparameter in unserem effektiven Spin–Orbital–Modell ergeben und sind gegeben durch die Kopplungskonstanten des Systems. Die Summen aus Gl. (E.6) sind uns bereits aus dem Bipolaron–Problem (Kapitel 3) bekannt. Beschrieben werden Hüpfprozesse auf bereits besetzte Plätze und zurück in den Hilbertraum der Einfachbesetzung. Umformulierungen und Approximation der Summen sind in Anhang D angegeben. Die Übersetzung in die Spin– und Pseudospin–Notation erhält man durch Betrachtung der Wirkung des Operators $c_{j\gamma\sigma}^+ c_{j\gamma'\sigma'}$ auf einen Zustand $\prod_i c_{i\gamma_i\sigma_i}^+ |0\rangle_{\text{el}}$, welcher viertel Füllung des Systems beschreibt. Man findet folgende Übersetzungsregeln für Spin– und Pseudospin–Operatoren [2]

$$\begin{array}{ccc}
\gamma & \gamma' & \sigma \quad \sigma' \\
\theta & \theta & \rightarrow \frac{1}{2} + T^z \quad \uparrow \quad \uparrow \rightarrow \frac{1}{2} + S^z \\
\epsilon & \epsilon & \rightarrow \frac{1}{2} - T^z \quad \downarrow \quad \downarrow \rightarrow \frac{1}{2} - S^z \\
\theta & \epsilon & \rightarrow T^+ \quad \uparrow \quad \downarrow \rightarrow S^+ \\
\epsilon & \theta & \rightarrow T^- \quad \downarrow \quad \uparrow \rightarrow S^- .
\end{array} \tag{E.7}$$

Es ergibt sich z. B. $c_{j\theta\downarrow}^+ c_{j\epsilon\downarrow} \rightarrow T_j^+ (\frac{1}{2} - S_j^z)$. Die Verwendung dieser Umformulierung der elektronischen Operatoren ergibt den effektive Hamiltonoperator aus Gl. (4.1).

F. Grundzustand für \triangle und \boxtimes

Grundzustand für den \triangle

Zu zeigen ist, dass E_{A_2} , E_{E^2} bzw. $E_{E^{1/3}}$ je nach Parameterwahl die möglichen Grundzustände des trimolekularen Komplexes darstellen. Sicherlich gilt

$$E_{A_2} = -\frac{1}{2} (3\alpha^- + \alpha^+ + 3\beta^- + \beta^+ + 4\gamma) < 0 = E_{A_1^{2/3}}, \quad (\text{F.1})$$

da alle Kopplungsparameter positiv sind. Aus demselben Grund gilt

$$E_{A_1^{1/4}} = 2(\alpha^- - \beta^-) > -\alpha^- - 2\beta^- = E_{E^{1/3}} \quad (\text{F.2})$$

und $E_{A_1^{1/4}}$ kommt deswegen nicht als Grundzustand in Betracht. Somit steht noch der Nachweis für $E_{\tilde{E}_{4/5}}$ aus, wobei aufgrund des $\pm\sqrt{\quad}$ -Beitrags gilt $E_{\tilde{E}_4} > E_{\tilde{E}_5}$. Es ist somit hinreichend zu zeigen, dass eine der drei oben angegebenen möglichen Grundzustandsenergien für alle Parameter kleiner als $E_{\tilde{E}_5}$ ist. Wir wählen dafür den Nachweis mit E_{A_2} :

$$E_{A_2} < E_{\tilde{E}_5} \quad (\text{F.3})$$

$$\iff 7\alpha^- + \alpha^+ + 2\beta^- - 2\beta^+ + 4\gamma > \sqrt{\quad}, \quad (\text{F.4})$$

wobei mit $\sqrt{\quad}$ die Wurzel aus Tabelle 5.5 gemeint ist. Da beide Seiten der Ungleichung positiv sind ($\beta^- > \beta^+$) darf quadriert werden und man findet

$$\alpha^- (3\alpha^- + 2\alpha^+ + 3\beta^- - 3\beta^+ + 6\gamma) - \alpha^+ (\alpha^+ - \beta^- + \beta^+ - 2\gamma) > 0. \quad (\text{F.5})$$

Da die erste Klammer positiv ist, kann vor dieser Klammer α^- durch α^+ ersetzt werden. Ist diese Ungleichung korrekt, so gilt auch Gl. (F.5). Es ergibt sich die Ungleichung

$$3\alpha^- + \alpha^+ + 4(\beta^- - \beta^+) + 8\gamma > 0, \quad (\text{F.6})$$

die aufgrund der positiven Kopplungsparameter und $\beta^- > \beta^+$ erfüllt ist. Somit ist Gl. (F.3) gezeigt. Mit demselben Argument lässt sich auch leicht zeigen, dass $E_{A_2} < E_{A_1^5}$ gilt.

Grundzustand für den \boxtimes

Da das Spektrum des \triangle in \boxtimes enthalten ist, muss noch für die verbleibenden Energien gezeigt werden, dass ausschließlich die Eigenwerte zu $|A^2\rangle_0^{00}$, $|E_i\rangle_2^{02,01,00}$ oder $|E_i\rangle_2^{20}$ als Grundzustandsenergien in Frage kommen. Wir arbeiten die Tabelle 5.9 der Eigenenergien ab. Es gilt:

$ A\rangle_2^{12,11,10}$, $ T_i\rangle_2^{12,11,10}$, $ T_i\rangle_2^{02,01,00}$:	$3(\alpha^- - \beta^-) > -\alpha^- - 3\beta^- > -4\beta^- > -2\alpha^- - 4\beta^-$
$ A\rangle_1^{11,10}$:	$\alpha^- + 2\alpha^+ - \beta^- - 2\beta^+ > -2\alpha^- - 4\beta^-$
$ E_i\rangle_1^{01,00}$, $ T_i^1\rangle_1^{01,00}$:	$-\frac{1}{2}(\alpha^- - \alpha^+ + 5\beta^- + \beta^+ + 6\gamma) > -\frac{1}{2}(3\alpha^- + \alpha^+ + 5\beta^- + \beta^+ + 6\gamma)$ $> -3\alpha^- - \alpha^+ - 3\beta^- - \beta^+ - 4\gamma$
$ A\rangle_1^{01,00}$:	$2(\alpha^- + \alpha^+ - \beta^- - \beta^+) > -3\alpha^- - \alpha^+ - 3\beta^- - \beta^+ - 4\gamma$
$ E_i\rangle_1^{01,00}$:	$-\alpha^- - \alpha^+ - 2\beta^- - 2\beta^+ > -3\alpha^- - \alpha^+ - 3\beta^- - \beta^+ - 4\gamma$
$ T_i^{1/2/3}\rangle_1^{01,00}$:	$\alpha^- + \alpha^+ - 3\beta^- - \beta^+ - 2\gamma > -\alpha^- - \alpha^+ - 3\beta^- - \beta^+ - 2\gamma$ $> -2\alpha^- - 3\beta^- - \beta^+ - 2\gamma$ $> -3\alpha^- - \alpha^+ - 3\beta^- - \beta^+ - 4\gamma$
$ T_i\rangle_1^{21,20}$	$-4\gamma > -6\gamma$
$ T_i^{1/2}\rangle_0^{10}$:	$\frac{1}{2}(\alpha^- + 3\alpha^+ - 3\beta^- - 3\beta^+ - 6\gamma) > -\frac{1}{2}(3\alpha^- + \alpha^+ + 3\beta^- + 3\beta^+ + 6\gamma)$ $> -3\alpha^- - \alpha^+ - 3\beta^- - \beta^+ - 4\gamma$
$ E_i\rangle_0^{10}$:	$\frac{3}{2}(\alpha^- - \alpha^+ - \beta^- - \beta^+ - 2\gamma) > -3\alpha^- - \alpha^+ - 3\beta^- - \beta^+ - 4\gamma$
$ A^1\rangle_0^{00}$:	$\alpha^- + 3\alpha^+ - \beta^- - 3\beta^+ > -3\alpha^- - \alpha^+ - 3\beta^- - \beta^+ - 4\gamma$
$ T_i^1\rangle_0^{00}$:	$-\beta^- - 3\beta^+ > -4\beta^- > -2\alpha^- - 4\beta^-$
$ T_i^2\rangle_0^{00}$:	$-3\beta^- - \beta^+ - 4\gamma > -3\alpha^- - \alpha^+ - 3\beta^- - \beta^+ - 4\gamma$

Die Eigenwerte zur E -Darstellung $|E_i^{1/2}\rangle_0^{00}$ ergeben gerade das Doppelte von $E_{\tilde{E}_{4/5}}$ beim \triangle . Daher kommen nach Gl. (F.6) diese Zustände als Grundzustand nicht in Betracht. Es verbleiben noch zwei T -Darstellungen. Betrachten wir den niedrigeren Eigenwert, d. h. den Beitrag mit $-\sqrt{}$ für $|T_i^{2/3}\rangle_1^{11,10}$. Damit dieser Eigenwert immer größer als der

Beitrag von $|A^2\rangle_0^{00}$ ist, muss gelten

$$\begin{aligned} & \alpha^-(24\alpha^- + 13\alpha^+ + 22\beta^- - 7\beta^+ + 44\gamma) - \alpha^+(\alpha^+ - 5\beta^- + 2\beta^+ - 10\gamma) \\ & + \beta^-(2\beta^- + \beta^+ + \gamma) - \beta^+(\beta^+ - 2\gamma) + 8\gamma^2 > 0 . \end{aligned} \quad (\text{F.7})$$

Da die Ausdrücke in den Klammern der α^- - und β^- -Beiträge positiv sind, genügt es, obige Relation unter Ersetzung von $\alpha^- \rightarrow \alpha^+$ und $\beta^- \rightarrow \beta^+$ für diese Faktoren zu zeigen. Dies ist ausreichend, da $\alpha^- > \alpha^+$ und $\beta^- > \beta^+$ gilt. Man findet somit

$$\alpha^+(24\alpha^- + 12\alpha^+ + 27\beta^- - 9\beta^+ + 54\gamma) + \beta^+(2\beta^- + 3\gamma) > 0 . \quad (\text{F.8})$$

Aufgrund der positiven Kopplungsparameter und $\beta^- > \beta^+$ ist diese Relation erfüllt und die Eigenwerte bezüglich der Linearkombinationen von $|T_i^{2/3}\rangle_1^{11,10}$ liegen höher als der Eigenwert zu $|A^2\rangle_0^{00}$. Vollkommen analog zeigen wir, dass dies ebenfalls für die Eigenwerte zu den Linearkombinationen von $|T_i^{4/5}\rangle_1^{01,00}$ gilt. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} & \alpha^-(13\alpha^- + 12\alpha^+ + 5\beta^- - 5\beta^+ + 26\gamma) - \alpha^+(\alpha^+ - \beta^- + \beta^+ - 6\gamma) \\ & + 2\gamma(\beta^- - \beta^+) + 8\gamma^2 > 0 . \end{aligned} \quad (\text{F.9})$$

Mit den gleichen Argumenten wie oben genügt es zu zeigen, dass

$$13\alpha^- + 11\alpha^+ + 6\beta^- - 6\beta^+ + 32\gamma > 0 \quad (\text{F.10})$$

erfüllt ist. Dies ist der Fall und daher kommen auch die aus $|T_i^{4/5}\rangle_1^{01,00}$ resultierenden Eigenwerte nicht als Grundzustand in Betracht.

G. Molekularfeld–Ansatz

Um einen ersten Eindruck in die Physik des Gittersystems zu erhalten, behandeln wir den effektiven Hamiltonoperator Gl. (4.1) mit dem Ansatz

$$|\Psi\rangle = \prod_{\mathbf{i}} |\psi_{\mathbf{i}}\rangle |\phi_{\mathbf{i}}\rangle$$

mit $|\psi_{\mathbf{i}}\rangle = \cos \psi_{\mathbf{i}} |\theta\rangle + \sin \psi_{\mathbf{i}} |\epsilon\rangle$ und $|\phi_{\mathbf{i}}\rangle = \cos \phi_{\mathbf{i}} |\uparrow\rangle + \sin \phi_{\mathbf{i}} |\downarrow\rangle$ (G.1)

Zu bilden ist nun der Erwartungswert $\langle \psi_{\mathbf{j}} | \langle \psi_{\mathbf{i}} | H_{\mathbf{ij}}^{\text{orb}} | \psi_{\mathbf{i}} \rangle | \psi_{\mathbf{j}} \rangle \langle \phi_{\mathbf{j}} | \langle \phi_{\mathbf{i}} | H_{\mathbf{ij}}^{\text{spin}} | \phi_{\mathbf{i}} \rangle | \phi_{\mathbf{j}} \rangle$. Man findet

$$\langle \vec{S}_{\mathbf{i}} \cdot \vec{S}_{\mathbf{j}} \rangle = \frac{1}{4} \cos(2(\phi_{\mathbf{i}} - \phi_{\mathbf{j}})) \quad \text{und} \quad \langle T_{\mathbf{i}}^z T_{\mathbf{j}}^z \rangle = \frac{1}{4} \cos(2\psi_{\mathbf{i}}) \cos(2\psi_{\mathbf{j}}) \quad (\text{G.2})$$

und damit für den effektiven Hamiltonoperator

$$\langle \Psi | H_{\text{eff}} | \Psi \rangle = \sum_{\langle \mathbf{ij} \rangle} (O_1 + O_2) \cos(2(\phi_{\mathbf{i}} - \phi_{\mathbf{j}})) + 3O_1 - O_2 \quad (\text{G.3})$$

mit $O_1 = \frac{1}{16} (\alpha^- \sin(2\psi_{\mathbf{i}}) \sin(2\psi_{\mathbf{j}}) + \beta^- \cos(2\psi_{\mathbf{i}}) \cos(2\psi_{\mathbf{j}}) - \beta^-)$

und $O_2 = \frac{1}{16} (\alpha^+ \sin(2\psi_{\mathbf{i}}) \sin(2\psi_{\mathbf{j}}) + (2\gamma - \beta^+) \cos(2\psi_{\mathbf{i}}) \cos(2\psi_{\mathbf{j}}) + 2\gamma + \beta^+) \quad .$

$O_{1/2}$ sind die Erwartungswerte der orbitalen Anteile. Für ferromagnetische/antiferro-orbitale Strukturen erhält man die Energie $-N\beta^-$. Antiferromagnetische/ferro-orbitale Strukturen liefern $-N\gamma$.

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Kristallfeldaufspaltung der $3d$ -Niveaus	3
1.2.	Adiabatisches Potential des $E \otimes e$ -Jahn-Teller-Effekts	4
1.3.	Schwingungsmoden des $E \otimes \beta$ - und $E \otimes e$ -Jahn-Teller-Effekts	5
2.1.	Energetische Aufspaltung der doppelt besetzten Energieniveaus	12
3.1.	Hüpfprozesse im Holstein-Hubbard Bipolaron-Problem	24
3.2.	Hüpfmöglichkeiten in ein und zwei Dimensionen im Bipolaron-Problem .	25
3.3.	Energieniveaus des Bipolaron-Problems im Holstein-Hubbard-Modell . .	28
3.4.	Phasendiagramm des Bipolaron-Problems für das HH-Modells	28
3.5.	Hüpfprozesse im Jahn-Teller-Hubbard Bipolaron-Problem	30
3.6.	Energieniveaus des Bipolaron-Problems im Jahn-Teller-Hubbard-Modell	32
3.7.	Zustände mit Doppelbesetzung in verschiedenen Orbitalen	32
4.1.	Kopplungsparameter für H_{eff} als Funktion der Stabilisierungsenergie . . .	36
4.2.	Hüpfprozesse zweiter Ordnung bei viertel Füllung	37
4.3.	Dimensionsloser Anisotropie-Parameter für den Fall spinloser Fermionen	41
4.4.	Kopplungsparameter für $J = 0$	42
4.5.	Symmetrie im adiabatischen Limes	44
5.1.	Elektronische Zustände des Dimers	48
5.2.	Spektrum des Dimers für $t = 0$	49
5.3.	Spektrenvergleich aus exakter Diagonalisierung mit H_{eff} für das Dimer . .	53
5.4.	Spektrum und Phasendiagramm des JT-Hubbard-Modells für das Dimer	54
5.5.	Aufhebung der Entartung am Beispiel des Dimers	57
5.6.	Elektronische Zustände des \triangle	59
5.7.	Aufhebung der Entartung am Beispiel des \triangle	64
5.8.	Spektrum des \triangle für H_{eff}	65
5.9.	Symmetrieklassifizierung der \boxtimes -Zustände	69
5.10.	Symmetrieklassifizierung der \boxtimes -Zustände mit $S^z = T^z = 0$	72
5.11.	Mögliche Grundzustände des \boxtimes	74
5.12.	Mögliche Linearkombinationen am Beispiel von $ E_{u/v}\rangle_0^{20}$	75
5.13.	Phasendiagramm für \triangle und \boxtimes	78
B.1.	Zusammenhang zwischen S_k^k und $F_{3,8,15,16}$	90

Tabellenverzeichnis

2.1. Elektronische Symmetrien des Hamiltonoperators	20
4.1. Elektronische Symmetrien des effektiven Hamiltonoperators	46
5.1. Eigensystem des Dimers zu H_{eff} mit $J = 0$	53
5.2. Eigensystem des Dimers zu H_{eff} mit $J \neq 0$	56
5.3. Zerlegung des Hilbertraums für den \triangle	60
5.4. Charaktertafel für C_{3v} -Symmetrie	60
5.5. Eigensystem zu H_{eff} für den \triangle	63
5.6. Zerlegung des Hilbertraums für den \boxtimes , Projektionen des Tetraeders auf Plaquette und Dreieck und Charaktertafel für T_d -Symmetrie	67
5.7. Charaktertafel für S_4 -Symmetrie	70
5.8. Eigenzustände $ \Gamma\rangle_S^{T^z S^z}$ von \vec{S}^2 und H_{eff} mit symmetrieadaptierter Basis. .	80
5.9. Eigensystem zu H_{eff} für den \boxtimes	81

Literaturverzeichnis

- [1] D. I. Khomskii, *Role of Orbitals in the Physics of Correlated Electron Systems*, Physica Scripta **72**, CC8 (2005), cond-mat/0508631.
- [2] C. Castellani, C. R. Natoli, and J. Ranninger, *Magnetic structure of V_2O_3 in the insulating phase*, Phys. Rev. B **18**, 4945 (1978).
- [3] Y. Motome and H. Tsunetsugu, *Theory of Successive Transitions in Vanadium Spinel and Order of Orbitals and Spins*, Prog. Theo. Phys. Supp. **160**, 203 (2005), cond-mat/0510331.
- [4] P. W. Atkins, M. S. Child, and C. S. G. Phillips, *Tables for Group Theory* (Oxford University Press, Oxford, 1970).
- [5] H. A. Jahn and E. Teller, *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy*, Royal Society of London Proceedings Series A **161**, 220 (1937).
- [6] E. Ruch and A. Schönhofer, *Ein Beweis des Jahn–Teller–Theorems mit Hilfe eines Satzes über die Induktion von Darstellungen endlicher Gruppen*, Theoret. chim. Acta (Berl.) **3**, 291 (1965).
- [7] W. L. Clinton and B. Rice, *Reformulation of the Jahn-Teller Theorem*, J. Chem. Phys. **30**, 542 (1959).
- [8] G. A. Gehring and K. A. Gehring, *REVIEW ARTICLE: Co-operative Jahn-Teller effects*, Reports of Progress in Physics **38**, 1 (1975).
- [9] R. Englman, *Jahn–Teller Effect in Molecules and Crystals* (Wiley–Interscience, London, 1972).
- [10] I. G. Lang and Y. A. Firsov, *Kinetic Theory of semiconductors with low mobility*, Sov. Phys.-JETP **16**, 1301 (1963).
- [11] K.-H. Höck, H. Nickisch, and H. Thomas, *Jahn–Teller Effect in itinerant electron systems: The Jahn–Teller polaron*, Helv. Phys. Acta **56**, 237 (1983).
- [12] A. P. Ramirez, *REVIEW ARTICLE: Colossal magnetoresistance*, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 8171 (1997).

- [13] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, *Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$* , Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
- [14] A. J. Millis, *Cooperative Jahn-Teller effect and electron-phonon coupling in $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$* , Phys. Rev. B **53**, 8434 (1996).
- [15] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Considerations on Double Exchange*, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [16] D. I. Khomskii and K. I. Kugel, *Elastic interactions and superstructures in manganites and other Jahn-Teller systems*, Phys. Rev. B **67**, 134401 (2003), cond-mat/0112340.
- [17] F. Mila *et al.*, *Orbitally Degenerate Spin-1 Model for Insulating V_2O_3* , Phys. Rev. Lett. **85**, 1714 (2000).
- [18] R. Shiina, F. Mila, F.-C. Zhang, and T. M. Rice, *Atomic spin, molecular orbitals, and anomalous antiferromagnetism in insulating V_2O_3* , Phys. Rev. B **63**, 144422 (2001).
- [19] S. Di Matteo, N. B. Perkins, and C. R. Natoli, *Spin-1 effective Hamiltonian with three degenerate orbitals: An application to the case of V_2O_3* , Phys. Rev. B **65**, 054413 (2002).
- [20] C. Castellani, C. R. Natoli, and J. Ranninger, *Insulating phase of V_2O_3 : An attempt at a realistic calculation*, Phys. Rev. B **18**, 4967 (1978).
- [21] C. Castellani, C. R. Natoli, and J. Ranninger, *Metal-insulator transition in pure and Cr-doped V_2O_3* , Phys. Rev. B **18**, 5001 (1978).
- [22] P. Pfalzer, *Lokale strukturelle und elektronische Eigenschaften von V_2O_3 und ZnV_2O_4* , Dissertation (2005).
- [23] J.-H. Park *et al.*, *Spin and orbital occupation and phase transitions in V_2O_3* , Phys. Rev. B **61**, 11506 (2000).
- [24] A. J. W. Reitsma, L. F. Feiner, and A. M. Oleś, *Orbital and spin physics in LiNiO_2 and NaNiO_2* , New J. Phys. **7**, 121 (2005).
- [25] F. Vernay, K. Penc, P. Fazekas, and F. Mila, *Orbital degeneracy as a source of frustration in LiNiO_2* , Phys. Rev. B **70**, 014428 (2004).
- [26] F. Vernay, A. Ralko, F. Becca, and F. Mila, *Identification of an RVB liquid phase in a quantum dimer model with competing kinetic terms*, Phys. Rev. B **74**, 054402 (2006).

- [27] F. Mila *et al.*, *The emergence of Resonating Valence Bond physics in spin-orbital models*, (2006), cond-mat/0609455.
- [28] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, 3 ed. (Springer, Berlin, 1995).
- [29] E. Fradkin, *Field Theories of Condensed Matter Systems*, Fontiers in Physics Vol. 82 (Addison-Wesley Publishing Company, Redwood City, 1991).
- [30] H. C. Lee, P. Azaria, and E. Boulat, *Effect of Hund coupling in the one-dimensional $SU(4)$ Hubbard model*, Phys. Rev. B **69**, 155109 (2004).
- [31] C. D. Batista, J. E. Gubernatis, and W.-G. Yin, *Electronic Mechanism for the Coexistence of Ferroelectricity and Ferromagnetism*, (2005), cond-mat/0508113.
- [32] H. Onishi and T. Hotta, *Effect of Hund's rule coupling on $SU(4)$ spin-orbital system*, J. Magn. Magn. Mater. **310**, 790 (2006), cond-mat/0607104.
- [33] S. Ishihara, M. Yamanaka, and N. Nagaosa, *Orbital liquid in perovskite transition-metal oxides*, Phys. Rev. B **56**, 686 (1997).
- [34] Y.-Q. Li, M. Ma, D.-N. Shi, and F.-C. Zhang, *Ground state and excitations of a spin chain with orbital degeneracy*, Phys. Rev. B **60**, 12781 (1999).
- [35] Y. Q. Li, M. Ma, D. N. Shi, and F. C. Zhang, *$SU(4)$ Theory for Spin Systems with Orbital Degeneracy*, Phys. Rev. Lett. **81**, 3527 (1998).
- [36] W. Greiner and B. Müller, *Quantenmechanik, Teil 2: Symmetrien*, Theoretische Physik Vol. 5, 3 ed. (Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1990).
- [37] H. Barentzen, *An analytic study of the $E \otimes e$ Jahn-Teller polaron*, Eur. Phys. J. B **24**, 197 (2001).
- [38] H. Haken, *Quantenfeldtheorie des Festkörpers*, 2 ed. (Teubner, Stuttgart, 1993).
- [39] D. Schneider, K.-H. Höck, and K. Ziegler, *Electron-phonon interaction in correlated electronic systems: polarons and the formation of orbital ordering*, phys. stat. sol. (c) **1**, 2828 (2004).
- [40] A. Macridin, G. A. Sawatzky, and M. Jarrell, *Two-dimensional Hubbard-Holstein bipolaron*, Phys. Rev. B **69**, 245111 (2004).
- [41] J. Bonča, T. Katrašnik, and S. A. Trugman, *Mobile Bipolaron*, Phys. Rev. Lett. **84**, 3153 (2000).
- [42] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, *Heisenberg Model in a magnetic-field, and metamagnetism of Jahn-Teller systems*, JETP Lett. **23**, 237 (1976).

- [43] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, *The Jahn–Teller Effect and magnetism: transition metal compounds*, Sov. Phys.-Usp. **25**, 231 (1982).
- [44] S.-Q. Shen, *Generalized valence bond state and solvable models for spin- $\frac{1}{2}$ systems with orbital degeneracy*, Phys. Rev. B **64**, 132411 (2001).
- [45] D. P. Arovas and A. Auerbach, *Tetrahis(dimethylamino)ethylene- C_{60} : Multicomponent superexchange and Mott ferromagnetism*, Phys. Rev. B **52**, 10114 (1995).
- [46] Y. Yamashita, N. Shibata, and K. Ueda, *$SU(4)$ spin-orbit critical state in one dimension*, Phys. Rev. B **58**, 9114 (1998).
- [47] B. Sutherland, *Model for a multicomponent quantum system*, Phys. Rev. B **12**, 3795 (1975).
- [48] B. Frischmuth, F. Mila, and M. Troyer, *Thermodynamics of the One-Dimensional $SU(4)$ Symmetric Spin-Orbital Model*, Phys. Rev. Lett. **82**, 835 (1999).
- [49] S.-J. Gu and Y.-Q. Li, *Magnetic properties of an $SU(4)$ spin-orbital chain*, Phys. Rev. B **66**, 092404 (2002).
- [50] S.-J. Gu and Y.-Q. Li, *Phase diagram and symmetry breaking of an $SU(4)$ spin-orbital chain in a generalized external field*, Phys. Rev. B **69**, 144405 (2004).
- [51] A. Mishra, M. Ma, and F.-C. Zhang, *Plaquette ordering in $SU(4)$ antiferromagnets*, Phys. Rev. B **65**, 214411 (2002).
- [52] M. van den Bossche, F.-C. Zhang, and F. Mila, *Plaquette ground state in the two-dimensional $SU(4)$ spin-orbital model*, Eur. Phys. J. B **17**, 367 (2000).
- [53] K. Penc, M. Mambrini, P. Fazekas, and F. Mila, *Quantum phase transition in the $SU(4)$ spin-orbital model on the triangular lattice*, Phys. Rev. B **68**, 012408 (2003).
- [54] Y. Chen, Z. D. Wang, Y. Q. Li, and F. C. Zhang, *Spin-Orbital Entanglement and Phase Diagram of Spin-orbital Chain with $SU(2) \times SU(2)$ Symmetry*, (2006), cond-mat/0606194.
- [55] P. Li and S.-Q. Shen, *Spin and orbital valence bond solids in a one-dimensional spin-orbital system: Schwinger boson mean-field theory*, Phys. Rev. B **72**, 214439 (2005).
- [56] W. Zheng and J. Oitmaa, *Series study of the one-dimensional $S - T$ spin-orbital model*, Phys. Rev. B **64**, 014410 (2001).
- [57] C. Itoi, S. Qin, and I. Affleck, *Phase diagram of a one-dimensional spin-orbital model*, Phys. Rev. B **61**, 6747 (2000).

- [58] S. K. Pati, R. R. P. Singh, and D. I. Khomskii, *Alternating Spin and Orbital Dimerization and Spin-Gap Formation in Coupled Spin-Orbital Systems*, Phys. Rev. Lett. **81**, 5406 (1998).
- [59] P. Azaria, E. Boulat, and P. Lecheminant, *Effect of symmetry-breaking perturbations in the one-dimensional $SU(4)$ spin-orbital model*, Phys. Rev. B **61**, 12112 (2000).
- [60] M. J. Martins and B. Nienhuis, *Exact and Numerical Results for a Dimerized Coupled Spin-1/2 Chain*, Phys. Rev. Lett. **85**, 4956 (2000).
- [61] K. Itoh, *Exact Ground States in Spin Systems with Orbital Degeneracy*, J. Phys. Soc. Jpn **160**, 155 (1999).
- [62] A. K. Kolezhuk and H.-J. Mikeska, *Non-Haldane Spin-Liquid Models with Exact Ground States*, Phys. Rev. Lett. **80**, 2709 (1998).
- [63] O. Legeza, G. Fáth, and J. Sólyom, *Phase diagram of magnetic ladders constructed from a composite-spin model*, Phys. Rev. B **55**, 291 (1997).
- [64] V. Gritsev, B. Normand, and D. Baeriswyl, *Phase diagram of the Heisenberg spin ladder with ring exchange*, Phys. Rev. B **69**, 094431 (2004).
- [65] P. Lecheminant and K. Totsuka, *Competing orders and hidden duality symmetries in two-leg spin ladder systems*, Phys. Rev. B **74**, 224426 (2006), cond-mat/0606691.
- [66] K. Ziegler, *Jahn-Teller systems at half filling: Crossover from Heisenberg to Ising behavior*, Phys. Rev. B **74**, 014301 (2006).
- [67] R. J. Baxter, editor, *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*, 3 ed. (Academic Press, London, 1989).
- [68] C. N. Yang and C. P. Yang, *Ground-State Energy of a Heisenberg-Ising Lattice*, Phys. Rev. **147**, 303 (1966).
- [69] C. N. Yang and C. P. Yang, *One-Dimensional Chain of Anisotropic Spin-Spin Interactions. I. Proof of Bethe's Hypothesis for Ground State in a Finite System*, Phys. Rev. **150**, 321 (1966).
- [70] C. N. Yang and C. P. Yang, *One-Dimensional Chain of Anisotropic Spin-Spin Interactions. II. Properties of the Ground-State Energy Per Lattice Site for an Infinite System*, Phys. Rev. **150**, 327 (1966).
- [71] S. Inagaki, *Effect of Orbital Degeneracy and Intra-Atomic Exchange on the Occurrence of Ferromagnetism*, J. Phys. Soc. Jpn **39**, 596 (1975).

- [72] J. C. Xavier, H. Onishi, T. Hotta, and E. Dagotto, *Spin, charge, and orbital correlations in the one-dimensional t_{2g} -orbital Hubbard model*, Phys. Rev. B **73**, 014405 (2006).
- [73] Zur korrekten Bildung des $J = 0$ -Falls muss bzgl. des A_{ij} -Terms in der zweiten Zeile von Gl. (3.12) in [2] die Ersetzung

$$\frac{J}{U_o^2 - J^2} + \frac{J}{U^2 - J^2} \stackrel{U=U_o+2J}{=} \frac{U_o}{U_o^2 - J^2} - \frac{U}{U^2 - J^2}$$
 gemacht werden. Das führt zu einem nicht verschwindenden Beitrag für $J = 0$. Mit $I = 0$ und $U = U_o + J$ ergibt sich aus Gl. (4.14) wieder der Fall 2 aus Gleichung (4.5).
- [74] M. Raczkowski, F. Raymond, and A. M. Oleś, *Magnetic and orbital correlations in a two-site molecule*, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 7449 (2006), cond-mat/0608271.
- [75] A. P. Ramirez, *Strongly geometrically frustrated magnets*, Annu. Rev. Mater. Sci. **24**, 453 (1994).
- [76] M. Elhajal, B. Canals, and C. Lacroix, *Comparison of several tetrahedra-based lattices*, Can. J. Phys. **79**, 1353 (2001), cond-mat/0104331.
- [77] B. Canals and C. Lacroix, *Quantum spin liquid: The Heisenberg antiferromagnet on the three-dimensional pyrochlore lattice*, Phys. Rev. B **61**, 1149 (2000).
- [78] M. Abramowitz and I. A. Stegun, editors, *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, 9 ed. (Dover Publications, New York, 1972).
- [79] F. Marsiglio, *Pairing in the Holstein model in the dilute limit*, Physica C **244**, 21 (1995).
- [80] A. Erdélyi, editor, *Higher transcendental functions I (based, in part, on notes left by Harry Bateman and compiled by the Staff of the Bateman Manuscript Project* (Krieger, Malabar, Florida, 1985).

Danksagung

Ein herzliches Dankeschön an alle, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Karl-Heinz Höck möchte ich für die ausgezeichnete Betreuung und die Möglichkeit, an diesem interessanten Thema zu arbeiten, herzlich danken. Seine Vorlesungen zur Festkörpertheorie und zu Symmetrien in der Physik haben mich veranlasst, auf diesem Gebiet zu arbeiten. Ich habe sehr von seinem Wissen und seiner Erfahrung profitiert und es war immer lehrreich und inspirierend, mit ihm zu diskutieren.

Vielen Dank an Herrn Prof. Dr. Gert-Ludwig Ingold, der die Zweitkorrektur dieser Arbeit übernommen hat. Bereits während des Diplomstudiums durfte ich von ihm die Quantenmechanik lernen. Im Promotionsstudium hat er mir die Allgemeine Relativitätstheorie näher gebracht und dabei mein Wissen und die Begeisterung an der Physik gemehrt.

Für die freundliche Aufnahme am Lehrstuhl und die Unterstützung ein herzliches Dankeschön an Herrn Prof. Dr. Ulrich Eckern. Vielen Dank auch an Herrn Prof. Dr. Klaus Ziegler für die anregenden Diskussionen.

Für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 484 vielen Dank an die DFG. Ich habe sehr davon profitiert, in diesem Rahmen arbeiten zu können.

Meinen Kollegen Sekhar Burada, Roland Doll, Franz Kaiser, Christopher Moseley und Stefan Schenk herzlichen Dank für die kollegiale Atmosphäre, den netten Umgang miteinander und die Unterstützung. Den „Korrekturlesern“ unter Euch ein dickes Danke für die vielen nützlichen Tipps und Anregungen. Auch an alle anderen Teilnehmer der „Mittagsrunde“ Danke für die Gespräche, die auch mal nichts mit der Arbeit zu tun hatten.

Mein Dank gilt auch allen Mitgliedern der Lehrstühle TP I & II für die Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft, die sie mir entgegen gebracht haben.

Für die Möglichkeiten, die mir meine Eltern aufgezeigt haben und die liebevolle Unterstützung gebührt ihnen mehr als nur ein Danke. Ohne Euch wäre das nicht möglich gewesen. Gleiches gilt für dich, Thomas. Du hast mich immer unterstützt, motiviert und an mich geglaubt. Ihr seid die Besten.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Schneider
Vorname: Daniela
Geburtsdatum: 24. August 1975
Geburtsort: Wertingen

Schulischer und beruflicher Werdegang

1981 bis 1985: Besuch der Grundschule Meitingen
1985 bis 1987: Besuch der Hauptschule Meitingen
1987 bis 1991: Besuch der Dr.-Max-Josef-Metzger Realschule Meitingen, mathematisch-technischer Zweig
07/1991: Realschulabschluss
09/91 bis 06/94: Ausbildung zur Chemielaborantin Hoechst AG, Werk Gersthofen
06/94: Abschlussprüfung zur Chemielaborantin
06/94 bis 07/95: Anstellung als Chemielaborantin Hoechst AG, Werk Gersthofen, Abteilung Salzsäurebetrieb
09/95 bis 07/97: Besuch der Berufsoberschule Augsburg, Ausbildungsrichtung Technik
07/1997: fachgebundene Hochschulreife
10/1997: Immatrikulation an der Universität Augsburg zum WS 1997/98
03/2003: Fertigstellung der Diplomarbeit in Theoretischer Physik bei Priv.-Doz. Dr. K.-H. Höck (Lehrstuhl Theoretische Physik I & II) über „Elektron-Phonon-Wechselwirkung in korrelierten elektronischen Systemen“
06/2003: Abschluss Physik (Diplom)
seit 06/2003: wissenschaftliche Angestellte an der Universität Augsburg, Mitarbeiterin des Sonderforschungsbereichs 484 „Kooperative Phänomene im Festkörper: Metall-Isolator-Übergänge und Ordnung mikroskopischer Freiheitsgrade“, gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft